



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Polimerizzazione radicalica per trasferimento d'atomo
in liquidi ionici: caratterizzazione elettrochimica del
sistema catalitico in 1-butil-3-metilimidazolio
trifluorometansolfonato.**

Relatore: Prof. AHMED ISSE ABDIRISAK

Controrelatore: Prof. SAIELLI GIACOMO

LAUREANDO: NICOLÒ ZANATTA

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Polimerizzazioni Radicaliche (<i>radical polymerizations</i> , RP).....	1
1.1.1	Polimerizzazioni radicaliche convenzionali	1
1.1.2	Polimerizzazioni radicaliche controllate (CRP)	2
1.1.3	ATRP convenzionale	4
1.1.4	Problemi dell'ATRP	5
1.1.5	ATRP mediata elettrochimicamente (eATRP)	6
1.1.6	Catalizzatore	7
1.1.7	Iniziatori	10
1.1.8	Monomeri e solventi	11
1.2	Liquidi Ionici (ILs).....	11
1.1.9	Proprietà e caratteristiche dei RTILs come solventi elettrochimici	12
1.1.10	Aspetti metodologici per l'impiego di RTILs in elettrochimica	15
1.1.11	ATRP in liquidi ionici	17
1.3	Scopo della tesi.....	18
2	Parte Sperimentale.....	21
2.1	Reagenti chimici	21
2.2	Strumentazione	22
2.3	Celle elettrochimiche	23
2.4	Elettrodi	24
2.5	Determinazione area dell'elettrodo lavorante	25
3	Caratterizzazioni Preliminari	27
3.1	Elettrodo di riferimento	27
3.2	Caratterizzazione componenti del sistema	31
4	Comportamento elettrochimico dei catalizzatori	39

4.1	Comportamento voltammetrico di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$	39
4.2	Effetto purezza del solvente.....	44
4.3	Comportamento voltammetrico di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{+}$	48
4.3	Determinazione del coefficiente di diffusione.....	55
4.4	Determinazione della costante standard di trasferimento elettronico ..	59
5	Analisi elettrochimica degli alogenuri alchilici (iniziatori)	65
5.1	Introduzione	65
5.1	Considerazioni preliminari.....	67
5.2.	Comportamento voltammetrico dei bromuri alchilici.....	68
5.3	Comportamento voltammetrico dei cloruri alchilici.....	76
6	Cinetica di attivazione di RX da parte di Cu(I).....	81
6.1	Introduzione	81
6.2	Determinazione di k_{att}	83
7	Conclusioni	95

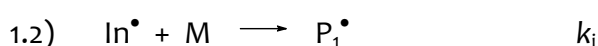
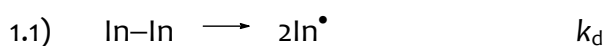
1 Introduzione

1.1 Polimerizzazioni Radicaliche (*radical polymerizations, RP*)

1.1.1 Polimerizzazioni radicaliche convenzionali

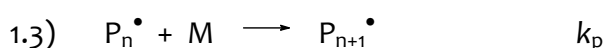
Le polimerizzazioni radicaliche convenzionali constano di quattro fasi fondamentali:

- 1) **Iniziazione:** consiste di due reazioni, la generazione dei radicali iniziali (In^\bullet) e la loro reazione con il monomero (M):



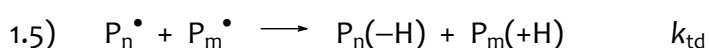
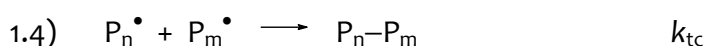
La prima reazione è estremamente più lenta della seconda ($k_d \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_i > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) quindi la concentrazione di In^\bullet si trova in stato stazionario. Come iniziatori si usano perossidi, diazeni, sistemi redox, con l'ausilio di raggi UV, raggi γ ed alte temperature.

- 2) **Propagazione:** addizione ripetuta al doppio legame del monomero da parte della catena radicalica:



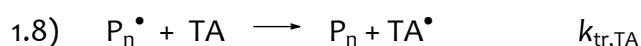
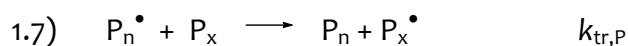
Le costanti di propagazione (k_p) variano nell'intervallo tra 10^2 - $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

- 3) **Terminazione:** può avvenire per coupling (k_{tc}) o per disproporzione (k_{td}):

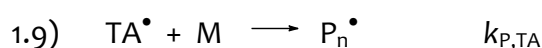


Le costanti di velocità di queste reazioni di terminazione sono dipendenti dalla lunghezza delle catene e dal grado di conversione, ma hanno valori molto alti, vicini al controllo diffusivo (in generale, $k_t \approx 10^7$ - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

4) **Trasferimento di catena:** si può trasferire il radicale della catena propagante ad un monomero, ad una catena “morta” o ad altre molecole inserite appositamente (*transfer agents*, TA):



I trasferimenti tra catene (eq. 1.7) generano ramificazioni e *cross-linking*, mentre TA con basse costanti di velocità di reiniziazione ($k_{p,TA}$, eq. 1.9) possono essere utilizzati per rallentare o inibire la polimerizzazione.



Il problema delle polimerizzazioni radicaliche convenzionali è lo scarso controllo che si ha sulla sintesi del polimero. Infatti i monomeri si addizionano alle catene propaganti in millisecondi e, una volta raggiunta una condizione stazionaria, a causa delle alte costanti di terminazione la vita delle catene propaganti è limitata a pochi secondi. Questo rende sostanzialmente impossibile la sintesi di copolimeri, la funzionalizzazione di catene oppure l'ottenimento di particolari architetture.

1.1.2 Polimerizzazioni radicaliche controllate (CRP)

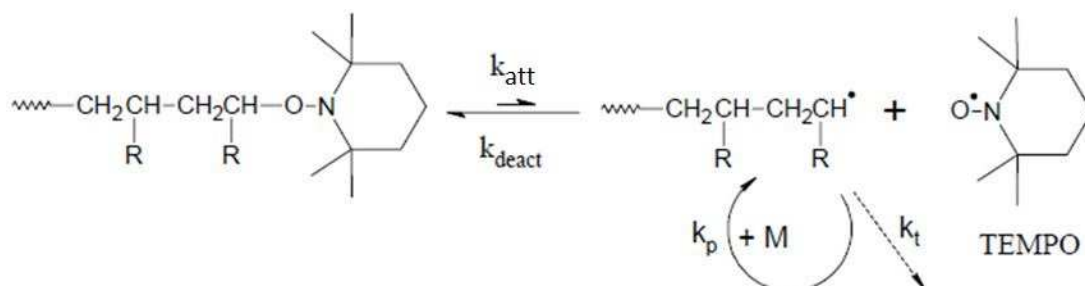
Le CRP si basano sulla creazione di un equilibrio dinamico tra radicali propaganti e specie dormienti con un'iniziazione simultanea di tutte le catene propaganti.

Vi sono due approcci per ottenere questo effetto:

- i) Intrappolamento reversibile di radicali (*Stable Free Radical Polymerization*, SFRP):

Il metodo è basato sull'intercettazione dei radicali propaganti da un radicale stabile come il TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-nitrossido)¹ in modo da generare una specie dormiente che può essere successivamente riattivata. Sostanzialmente i radicali in fase di crescita sono in equilibrio con una loro forma dormiente, generata da un catturatore di radicali T (che dipende dal tipo di CRP, tipicamente un radicale stabile) presente in quantità stechiometrica. Questo permette ai radicali propaganti di reagire con un limitato numero di molecole del

monomero prima di tornare nello stato dormiente, deprimendo la terminazione (schema 1.1).



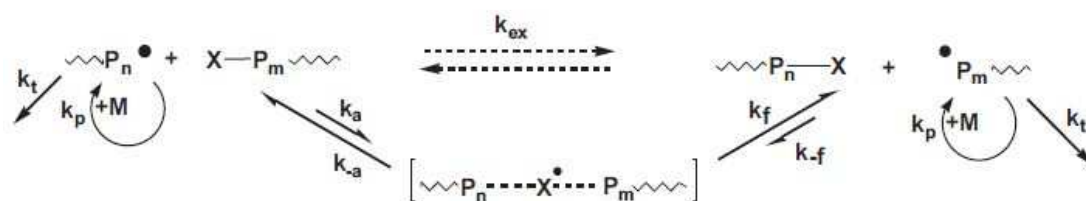
Schema 1.1. Tipico meccanismo di un processo SFRP.

In questi sistemi si instaura inoltre una particolare condizione di auto-regolazione chiamata *Persistent Radical Effect* (PRE);^{2,3,4,5} le catene propaganti possono essere disattivate o per equilibrio con il catturatore T per formare una specie dormiente oppure mediante terminazione (per accoppiamento radicalico o per disproporzione, reazioni (1.4) e (1.5)). Questi eventi di terminazione fanno aumentare la concentrazione del catturatore libero che, non avendo la possibilità di auto-terminazione, si accumula durante la reazione. In questo modo le catene propaganti reagiranno principalmente con T invece che fra loro, aumentando la concentrazione delle specie dormienti e diminuendo la probabilità di terminazione, generando un'auto-regolazione della quantità di radicali presenti in soluzione che si trovano quindi in stato stazionario.

Un altro tipo di polimerizzazione controllata che si basa sull'intrappolamento reversibile dei radicali e sul Persistent Radical Effect è l'ATRP, sulla quale si è incentrato questo lavoro di tesi e di cui si parlerà largamente più avanti.

ii) Processi di trasferimento degenerativo (*Degenerative Transfer*, DT)⁶:

I sistemi basati sul processo di scambio degenerativo non sono basati sul PRE ma seguono le cinetiche tipiche della polimerizzazione radicalica, con una lenta iniziazione e una veloce terminazione; lo stato stazionario si raggiunge tramite l'equilibrio tra queste due reazioni. Il controllo sulla polimerizzazione si ottiene tramite una reazione di trasferimento di catena bimolecolare termodinamicamente neutra ($K_{ex} \approx 1$) con un apposito agente di trasferimento (schema 1.2).



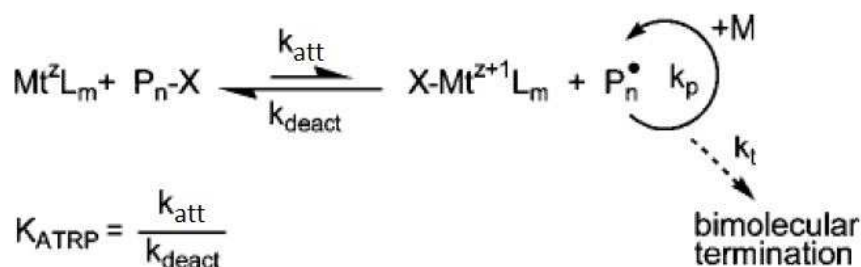
Schema 1.2. Meccanismo di reazione di polimerizzazione basata su DT.

Il controllo sui pesi molecolari e sulla polidispersità è dato dagli agenti di trasferimento di catena che scambiano un generico gruppo o atomo, X, fra tutte le catene propaganti. Per avere un buon controllo la k_{ex} deve essere molto maggiore di k_p .

Gli agenti di trasferimento di catena sono solitamente composti insaturi con un doppio legame come metacrilati o tioesteri, oppure molecole in grado di subire trasferimento di atomi (es. RI) o di gruppi (es. R_2Te , R_3Sb).

1.1.3 ATRP convenzionale

Il meccanismo prevede che una specie dormiente contenente un legame C-X (l'alogenuro alchilico R-X o iniziatore, una catena macromolecolare disattivata P_n-X) reagisca con un complesso di un metallo di transizione, il catalizzatore, per produrre radicali che propagano allungando la catena polimerica. Contestualmente vi è un trasferimento reversibile di un atomo di alogeno dalla specie dormiente al complesso metallico, il quale è accompagnato da un'ossidazione monoelettronica del complesso stesso.⁷ I catalizzatori utilizzati sono complessi di metalli di transizione, in particolare complessi di Cu con leganti azotati, L.⁸ Durante il processo la forma attivante, $[Mt^z/L]$, e la forma disattivante, $[Mt^{z+1}X/L]$, del catalizzatore sono sempre in equilibrio tra di loro (schema 1.3).



Schema 1.3. Meccanismo di polimerizzazione ATRP.

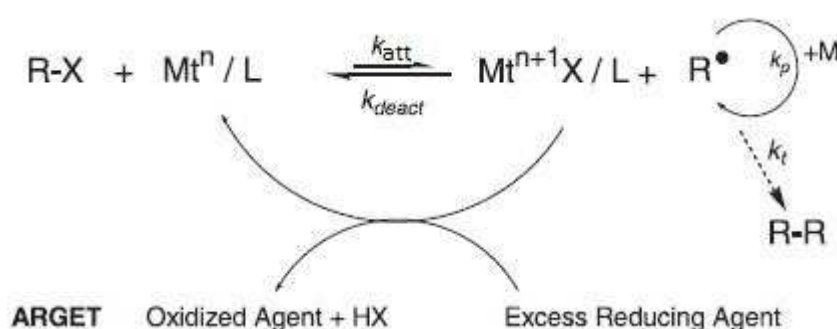
Una caratteristica peculiare dell'ATRP è la posizione dell'equilibrio di attivazione, che normalmente va a favorire largamente le specie dormienti. Valori tipici di K_{ATRP} in solventi organici sono tra 10^{-12} e 10^{-4} quindi, una volta generato il radicale, esso può reagire con poche unità di monomero prima di essere disattivato.⁹ Come risultato si ottiene una bassissima concentrazione delle specie propaganti (tra 10^{-9} e 10^{-7} M) che deprime drasticamente gli eventi di terminazione (come il coupling radicale-radical e/o la disproporzione). In condizioni controllate, solo una piccola frazione delle catene termina (tipicamente meno del 10%). Questo controllo della polimerizzazione permette di ottenere una crescita macromolecolare omogenea, una stretta distribuzione di pesi molecolari (indice di polidispersione, $\text{PDI} < 1.2$) e la possibilità di creazione di architetture molecolari controllate sia in termini di composizione (omopolimeri, copolimeri a blocchi, a gradiente, ecc.) sia di topologia (lineari, a stella, aggraffati, reticolati, ecc.). Come ulteriore vantaggio si mantiene la funzionalità terminale C-X delle catene che permette trattamenti post-polimerizzazione. Gli stessi iniziatori possono essere facilmente connessi a strutture complesse come prodotti naturali, particelle organiche o inorganiche, superfici, e permette all'ATRP di poter essere impiegata nella sintesi di nanocompositi e macromolecole con funzione biologica.

1.1.4 Problemi dell'ATRP

Nonostante gli ottimi vantaggi forniti dall'ATRP, vi sono alcuni svantaggi che ne possono limitare l'utilizzo. Secondo lo schema (1.3) quando una catena subisce terminazione, lascia in soluzione il complesso disattivatore ($[\text{Mt}^{z+1}\text{X/L}]$) che si accumula come radicale persistente. Quindi, per evitare che la polimerizzazione si blocchi a basse conversioni, è necessario che la concentrazione della specie attivante ($[\text{Mt}^z/\text{L}]$) sia almeno maggiore rispetto al numero delle catene propaganti.¹⁰ Oltretutto la concentrazione di specie disattivante deve essere sufficientemente alta per poter ottenere un buon indice di polidispersità¹¹ e questo fa sì che la concentrazione della specie metallica aggiunta nell'ambiente di reazione debba essere piuttosto alta, alzando i costi della polimerizzazione, oltre a dare potenziali problemi nella separazione del catalizzatore dalla miscela di reazione.

Un ulteriore problema deriva dalla bassa stabilità all'ossidazione dei metalli nella loro forma ridotta, che porta alla necessità di lavorare in atmosfere controllate.

Per risolvere questi problemi sono state sviluppate alcune metodiche che prevedono di rigenerare la specie attivante riducendo il complesso disattivante. Uno dei metodi più efficaci è l'ARGET (*Activators Re-Generated by Electron Transfer*) ATRP dove si utilizza un eccesso di agenti riducenti, non in grado di iniziare nuove catene propaganti, per ridurre *in situ* il complesso ossidato (disattivante) in modo continuo, così da evitarne l'accumulo a causa dell'effetto del radicale persistente (PRE).¹² L'agente riducente deve essere scelto in modo che il suo potenziale redox sia tale da poter ridurre il catalizzatore disattivato, ma non gli altri componenti del sistema (RX, R•).



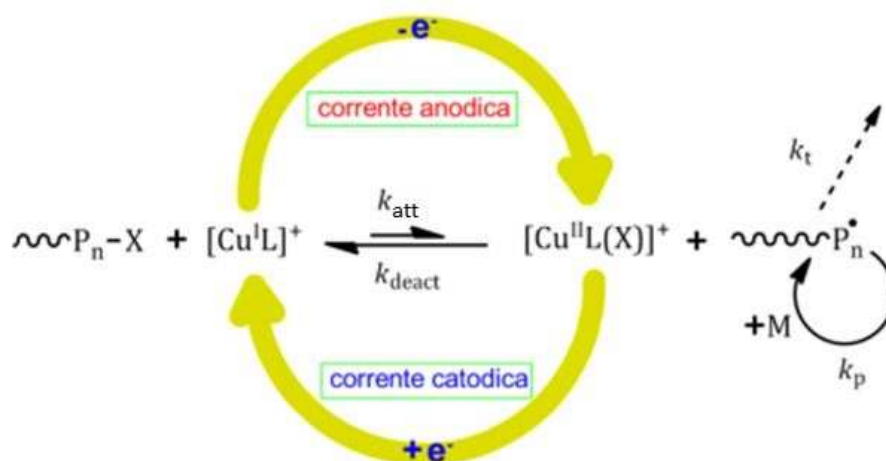
Schema 1.4. Meccanismo ATRP-ARGET.

1.1.5 ATRP mediata elettrochimicamente (eATRP)

Vi è un altro metodo ATRP che riesce sia a diminuire l'uso di catalizzatore, sia a rigenerare quello accumulato per via del radicale persistente: la *Polimerizzazione Radicale a Trasferimento d'Atomo mediata Elettrochimicamente (eATRP)*.^{13,14,15}

Nel processo eATRP il catalizzatore è inizialmente presente sotto forma di complesso di Cu(II). Applicando un potenziale opportunamente scelto all'elettrodo lavorante si converte una parte del complesso di Cu(II) in complesso di Cu(I), che inizia il processo di polimerizzazione. La quantità di Cu(II) che viene trasformata in Cu(I) è facilmente e finemente controllabile tramite il potenziale applicato, il che permette di modulare la velocità di polimerizzazione controllando il rapporto $C_{Cu(II)}/C_{Cu(I)}$: ad un determinato valore di potenziale corrisponde un ben preciso rapporto fra specie attivante e specie disattivante. Con questo metodo i radicali persistenti generati vengono comunque ridotti, evitando il loro accumulo e permettendo di abbassare drasticamente le concentrazioni di catalizzatore. Inoltre il processo può essere facilmente iniziato o fermato variando il po-

tenziale elettrodo: con un potenziale applicato sufficientemente negativo, si ha produzione elettrochimica del complesso attivante e il processo di polimerizzazione avviene; al contrario con un potenziale applicato più positivo del potenziale di riduzione del complesso di Cu(II), il catalizzatore viene convertito nella sua forma disattivante (ossidazione di Cu(I) a Cu(II)) e il processo di polimerizzazione si ferma. (schema 1.5).



Schema 1.5. Meccanismo eATRP.

La caratteristica più interessante dell'eATRP risiede proprio nel fatto che il controllo sulla polimerizzazione non è imposto dalle condizioni iniziali (concentrazione del catalizzatore, quantità di agenti riducenti, etc.), ma da precisi interventi esterni che avvengono durante la polimerizzazione.

Di seguito si esamineranno meglio i componenti di un sistema ATRP.

1.1.6 Catalizzatore

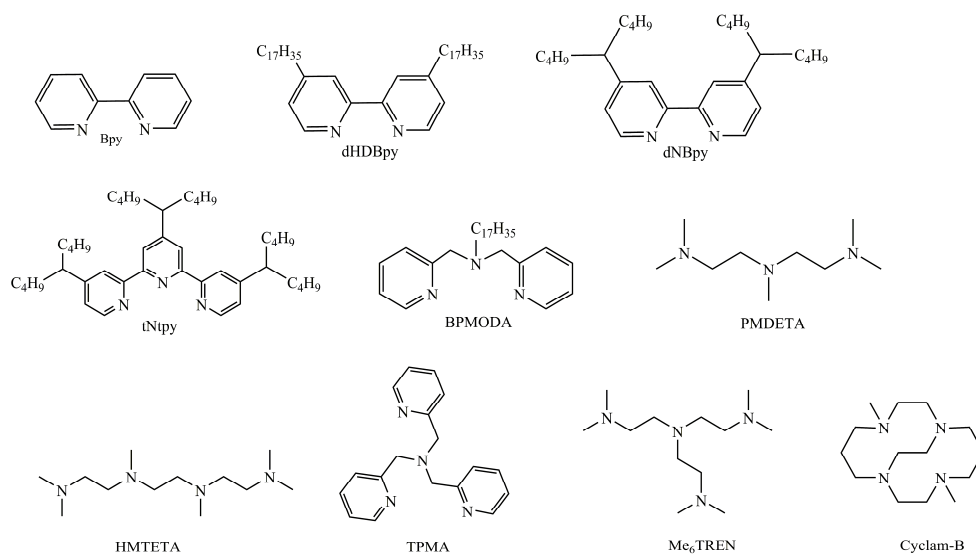
Un buon catalizzatore deve garantire una bassa K_{ATRP} per mantenere una bassa concentrazione di specie propaganti P_n^\bullet (schema 1.3), ma deve contemporaneamente avere un equilibrio di reazione sufficientemente veloce per poter sostenere una buona velocità di polimerizzazione. Sostanzialmente un efficiente catalizzatore metallico deve possedere le seguenti proprietà: a) il centro metallico deve avere almeno due stati di ossidazione accessibili, separati da un solo elettrone; b) la sfera di coordinazione del centro metallico deve poter espandersi per accoglie-

re l'atomo di alogeno; c) il centro metallico deve avere un'affinità significativa per l'atomo di alogeno; d) il legante deve formare complessi stabili con il metallo in entrambi i suoi stati di ossidazione, che è molto importante per evitare che gli altri componenti del sistema ATRP (ioni alogenuro, il monomero o il solvente) possano partecipare in equilibri competitivi con il legante.

Come detto precedentemente, il catalizzatore più utilizzato in questi sistemi è il rame che dà prestazioni ottime se combinato con leganti azotati (generalmente ammine polidentate aromatiche, alifatiche o cicliche) che sostanzialmente servono ad aumentarne la solubilità e a regolarne l'attività catalitica. Quest'ultima dipende da: a) il numero di atomi di azoto (tetradentato > tridentato > bidentato); b) la lunghezza della catena alchilica che congiunge gli atomi di azoto ($C_2 \gg C_3 > C_4$); c) la topologia del legante (ciclico a ponte > ramificato > ciclico \approx lineare); d) la natura chimica dell'azoto (piridinico \approx alchil ammina > alchil immina > aril immina > aril ammina); e) l'impedimento sterico attorno al centro metallico.¹⁶

Strutturalmente il Cu(II) è pentacoordinato con strutture a piramide planare quadrata o a bpiramide trigonale, mentre il Cu(I) è tetracoordinato con strutture tetraedriche o planari quadrate.¹⁷

Alcuni dei leganti azotati più utilizzati, a causa della loro eccezionale attività catalitica sono il PMDETA, il TPMA e Me₆TREN (schema 1.6). Per questi leganti il rapporto legante/rame è solitamente 1:1. [Cu^IPMDETA]⁺ è un complesso a 16 e⁻, e il quarto sito di coordinazione è saturato da leganti monodentati (ioni alogenuro, molecole di solvente) o da complessamento π da parte del monomero. TPMA e Me₆TREN, invece, sono tetradentati e ci si aspetta che completino la sfera di coordinazione di Cu(I).



Schema 1.6. Formule di struttura di alcuni leganti azotati.

Una differenza sostanziale tra le SFRP e l'ATRP è che per quest'ultima non è necessario avere una concentrazione del metallo stechiometrica rispetto alle catene attive. Inoltre cinetica e controllo della polimerizzazione non dipendono solo dal complesso disattivante $[XCu^{II}L]^+$ ma anche dalla specie attivante $[Cu^IL]^+$. Infatti la velocità di polimerizzazione, R_p , dell'ATRP è data da:

$$1.10) \quad R_p = k_p C_M C_{P_n^\bullet} = k_p \frac{k_{act}}{k_{deact}} \frac{C_{[Cu^IL]^+}}{C_{[Cu^{II}L(X)]^+}} C_{P_nX}^0 C_M$$

in cui P_nX rappresenta l'iniziatore che potrebbe essere un semplice alogenuro alchilico o un macroiniziatore funzionalizzato con gruppo C-X terminale. Come si vede la velocità di polimerizzazione può essere modulata giocando sul rapporto $C_{Cu(II)}/C_{Cu(I)}$ oltre alle concentrazioni di monomero e iniziatore.

L'attività del catalizzatore è legata al suo potere riducente, e quindi al suo potenziale standard di riduzione. Per un complesso di stechiometria 1:1 vale infatti la seguente relazione:

$$1.11) \quad E_{[Cu^{II}L]^{2+}/[Cu^IL]^+}^\ominus = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta^I}{\beta^{II}}$$

dove E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\ominus è il potenziale standard della coppia $Cu(II)/Cu(I)$ non complessata, mentre β^I e β^{II} sono le costanti di stabilità dei complessi $[Cu^IL]^+$ e $[Cu^{II}L]^{2+}$. Un buon catalizzatore ha un valore del rapporto β^{II}/β^I alto per poter essere più riducente, e quindi molto attivante.¹⁸ Inoltre per poter garantire la stabilità del complesso nell'ambiente di reazione (dove sono presenti monomeri, ioni alogenuri,

solvente, etc.), anche le singole costanti β^{II} e β^{I} devono essere sufficientemente alte per evitare che altre specie sostituiscano il legante utilizzato.

1.1.7 Iniziatori

Sono tipicamente alogenuri alchilici (RX) e il loro ruolo, oltre iniziare la polimerizzazione, è determinare il numero e la lunghezza delle catene che si desidera far crescere. Il grado di polimerizzazione DP, definito come il numero di unità monomeriche in una catena polimerica, in un sistema di polimerizzazione dove gli eventi di terminazione sono trascurabili e l'iniziazione è molto efficace, è dato da:

$$1.12) \quad DP = \frac{n_M}{n_{RX}}$$

dove n_M e n_{RX} sono rispettivamente il numero iniziale di moli di monomero e iniziatore. Un'iniziazione quantitativa e più veloce della propagazione permette un buon controllo sul grado di polimerizzazione; questo avviene se la reattività di RX è maggiore della reattività di $P_n\text{-X}$. La reazione d'iniziazione del processo avviene con il trasferimento dell'atomo di alogeno da RX al complesso metallico. Quindi tanto più debole è il legame R-X, tanto maggiore sarà la reattività. Considerando la forza dei legami negli alogenuri alchilici si deduce che i più reattivi sono gli ioduri, seguiti dai bromuri, cloruri e infine i fluoruri. Tuttavia, gli ioduri sono troppo reattivi e alla luce possono dare rottura omolitica spontanea, rendendo difficoltoso il controllo della polimerizzazione; possono inoltre mediare la polimerizzazione con diversi meccanismi, come nella *Iodine Transfer Polymerization* (ITP) che sfrutta il *degenerative transfer* (si veda la sezione 1.1.2). D'altro canto i fluoruri non sono buoni iniziatori in quanto hanno legami troppo forti per poter subire scissione omolitica, quindi di conseguenza si utilizzano maggiormente bromuri e cloruri.

Anche la struttura della catena alchilica è molto importante in quanto a) variando i sostituenti in α rispetto al legame C-X si modifica la reattività dell'alogenuro e b) ci deve essere una somiglianza alla struttura del monomero utilizzato per poter mimare la specie dormiente.

1.1.8 Monomeri e solventi

Le reazioni ATRP possono essere condotte in bulk, cioè senza solvente, in soluzione o in un sistema eterogeneo (emulsione, miniemulsione, sospensione). L'uso di un solvente è necessario per i polimeri che sono insolubili nel loro monomero (ad es. poliacrilonitrile) ed è spesso necessario per evitare la vetrificazione ad alte conversioni. I solventi usati finora sono acetonitrile, dimetilsolfossido, dimetilformammide, acetone, benzene, toluene, anisolo, carbonato di etilene, alcoli, acqua e biossido di carbonio supercritico. Il solvente ricopre un ruolo fondamentale, soprattutto per il sistema catalitico dove agisce sia come mezzo di solvatazione (generalmente i complessi di rame sono scarsamente solubili nei monomeri) che di coordinazione. Il solvente partecipa all'equilibrio ATRP con interazioni aspecifiche/macrosopiche, come la polarità, e con interazione specifiche, nel caso della formazione di legami coordinativi con il centro metallico. Diverse proprietà del catalizzatore come il potere riducente, stabilità dei complessi di Cu(I) e Cu(II), K_{ATRP} , etc., variano drasticamente con il solvente (per es. K_{ATRP} varia fino a 5 ordini di grandezza passando dal toluene all'acqua).¹⁹ I leganti con una struttura rigida sono i meno influenzati dalla natura del solvente, seguiti da quelli ramificati (che possono dare una maggiore schermatura alla carica del rame) e infine da quelli lineari.

Monomeri contenenti sostituenti in grado di stabilizzare i radicali propaganti come stireni, acrilati, metacrilati, acrilonitrili e dieni sono stati polimerizzati con successo tramite ATRP. In ambiente acquoso, i monomeri acidi (ad esempio l'acido acrilico) possono protonare il legante amminico e disattivare il catalizzatore, rendendo necessario un controllo preciso del pH.

1.2 Liquidi Ionici (ILs)

I liquidi ionici sono stati definiti da Paul Walden come “materiali composti da anioni e cationi, che fondono attorno ai 100°C o a temperature arbitrarie più basse”.²⁰ All'interno della famiglia dei liquidi ionici vi sono i *room temperature ionic liquids* (RTILs), ossia liquidi ionici con temperatura di fusione inferiore alla temperatura ambiente. I primi RTILs, ossia alchilpiridinio e 1,3-dialchilimidazoli alogeno alluminati (come l'1-etilpiridinio bromo tricloroalluminato) erano estremamente sensibili all'aria, e dovevano essere manipolati in atmosfere controllate per evitarne l'idrolisi. Successivamente sono stati sintetizzati molteplici ILs stabili all'aria

e all'acqua. I più importanti sono costituiti dai cationi 1,3-dialchilimidazolio, N,N-dialchilpirrolidinio, N,N,N,N-tetraalchilammonio, N-alchilpiridinio con anioni esafluoro fosfato (PF_6^-), tetrafluoro borato (BF_4^-), trifluorometansolfonato (OTf^-) e bis(trifluorometilsulfon)ammide (NTf_2^-).

Dare delle caratteristiche generali per i liquidi ionici è difficile in quanto le proprietà variano molto tra i vari liquidi, e dipendono dalla combinazione catione/anione a tal punto che alcuni ILs possono avere delle proprietà opposte ad altri. In ogni caso è abbastanza riconosciuta la loro quasi nulla volatilità, la loro capacità di solvatare sia composti polari che apolari, la loro buona conduttività e la loro resistenza redox; inoltre alcuni ILs hanno un'ottima stabilità termica.

1.1.9 Proprietà e caratteristiche dei RTILs come solventi elettrochimici

Viscosità (η). Determina la velocità di trasporto di massa ed influisce molto sulla conduttività. I RTILs sono liquidi viscosi (fino a tre ordini di grandezza di più rispetto ai solventi organici) e la loro viscosità dipende fortemente dal tipo di liquido ionico. Fissato il catione, la viscosità diminuisce all'aumentare delle dimensioni dell'anione: è minore per ILs con anioni grandi come NTf_2^- , mentre con piccoli anioni simmetrici non planari aumenta (l'effetto maggiore si ha per PF_6^-). Anche il catione influenza la viscosità, aumentando la lunghezza della catena alchilica la viscosità aumenta, mentre ramificandola diminuisce. Questi andamenti derivano dal fatto che, in generale, ciò che domina le proprietà chimico-fisiche dei RTILs sono le interazioni elettrostatiche, e fra RTILs simili differenze di struttura, che possono influenzare l'abilità di formare legami ad H e le forze di van der Waals, determinano le differenze di viscosità. Anche la temperatura influisce sensibilmente sulla viscosità: in genere η diminuisce all'aumentare di T .

Conduttività. Ci si aspetterebbe dai liquidi ionici, essendo composti interamente da ioni, una conduttività molto alta. Al contrario i loro valori di conduttività si aggirano intorno a $0.1\text{--}20 \text{ mS cm}^{-1}$, molto più bassi di quelli ottenuti per soluzioni elettrolitiche concentrate di liquidi molecolari (es. la conduttività di una soluzione acquosa di KOH 29.4% w/w usata nelle batterie alcaline è ca. 540 mS cm^{-1}). Questo è dovuto principalmente alla loro alta viscosità, fortemente correlata alla conduttività, anche se non è l'unica causa della loro bassa conducibilità. Molto in-

fluente è anche il moto correlato degli ioni: sostanzialmente a causa della prossimità degli ioni fra loro, quando uno ione si muove in maniera casuale vi è un'alta probabilità che un controione si muova nella stessa direzione, portando ad un moto di coppia anche in assenza di un legame tra i due ioni.²¹ Per esempio si nota che le conduttività calcolate dai coefficienti di diffusione (correlati alla viscosità) sono molto più elevate di quelle reali e questo è causato dal moto correlato degli ioni, che genera specie neutre le quali, pur muovendosi, non contribuiscono alla conduttività. Anche le dimensioni degli ioni, la delocalizzazione della carica anionica e la densità influiscono non sempre in modo prevedibile sulla conduttività.

La conducibilità dei liquidi ionici può essere incrementata mediante diluizione con liquidi molecolari o, in alcuni casi, aggiunta di cationi di piccole dimensioni come Li^+ (metodo utilizzato per esempio in batterie).^{22,23} In ogni caso generalmente le conduttività intrinseche dei RTILs sono abbastanza alte per applicazioni elettrochimiche ed il vantaggio del loro utilizzo risiede nel fatto di evitare di aggiungere un sale elettrolitico estraneo durante gli esperimenti, come avviene per i liquidi molecolari.

Diffusione di soluti elettroattivi. Vi sono vari modi per determinare il coefficiente di diffusione (D) di una qualsiasi specie elettroattiva in un qualsiasi RTILs (cronoamperometria, voltammetria ciclica, voltammetria a scansione lineare con elettrodo rotante, ecc.). Zistler et al.²⁴ hanno comparato quattro diversi metodi per valutare D , ottenendo un'ottima riproducibilità, con valori confrontabili fra loro. Valori tipici di D misurati in RTILs per vari molecole organiche si aggirano intorno a $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.^{25,26,27} Questi valori di diffusione nei RTILs sono anche due ordini di grandezza inferiori rispetto a quelli ottenuti per le stesse specie in liquidi molecolari e ciò è imputabile, ovviamente, alla loro alta viscosità. Tuttavia anche per i coefficienti di diffusione vi sono prove delle enormi differenze fra i vari liquidi ionici: Evans et al.²⁶ hanno studiato l'andamento del coefficiente di diffusione di alcune ammine aromatiche in quattro RTILs di viscosità sempre crescente (stesso anione NTf_2^- combinato con cationi di dimensioni crescenti), trovando un andamento di D inversamente proporzionale alla viscosità, in perfetto accordo con l'equazione di Stokes-Einstein:

$$1.13) \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e r è il raggio idrodinamico.²⁸

Sebbene la validità dell'equazione di Stokes-Einstein in RTILs sembra indicare un meccanismo di diffusione simile a quello nei solventi molecolari, sono stati riportati alcune anomalie per la diffusione del ferrocene. Infatti, nello studio del coefficiente di diffusione del ferrocene in RTILs basati su 1-butil-3-metilimidazolio con anioni diversi, si è osservato che D aumenta linearmente con C a basse concentrazioni di ferrocene e esponenzialmente ad alte concentrazioni del soluto.^{29,30} Questa dipendenza di D dalla concentrazione, il cosiddetto *super-concentration dependency*, non è stata osservata per altri sistemi anche a concentrazioni fino a 40 mM.³¹

Vi sono anche alcuni casi in cui la specie ridotta e ossidata di un composto elettroattivo abbiano coefficienti di diffusione diversi fra di loro, anche di un ordine di grandezza.^{32,33} Questo può creare delle difficoltà nell'elaborare i dati voltammetrici, dove normalmente si postula una diffusione uguale per le due specie. I comportamenti contrastanti appena descritti confermano la difficoltà di delineare delle caratteristiche generali per gli RTILs.

Effetto di impurezze comuni. Nonostante i RTILs siano stabili all'aria molti di loro sono liquidi altamente igroscopici, compresi quelli idrofobici, e possono assorbire acqua dall'atmosfera.^{34,35} A seconda dell'uso per il quale sono destinati, questa caratteristica potrebbe influenzare gli esperimenti. Generalmente le impurezze di acqua restringono la finestra elettrochimica,^{36,37} diminuiscono la viscosità,^{38,36,39} aumentano la conduttività^{36,40} e possono modificare i coefficienti di diffusione di altre specie in soluzione.³⁷ Oltre all'acqua anche l'ossigeno ha una buona solubilità nel liquido ionico ed è necessario rimuoverlo dato che è elettroattivo. Fortunatamente basta gorgogliare un gas inerte per eliminarlo efficacemente. Un'ultima fonte di impurezze sono gli alogenuri, che normalmente sono impurezze derivanti dal processo di produzione degli RTILs (principalmente cloruri e bromuri). Quest'ultimi portano ad un aumento della viscosità (anche a basse concentrazioni)³⁴ e si ossidano a potenziali bassi, interferendo con eventuali processi di ossidazione di interesse.⁴¹ Questa caratteristica permette, da un lato, una precisa determinazione elettrochimica del contenuto di alogenuri e una loro eventuale ossidazione per eliminarli dal liquido ionico.⁴¹

Finestra elettrochimica. Elettrochimicamente parlando, un'ottima proprietà dei RTILs è la loro grande stabilità redox e la loro ampia finestra di potenziale. Normalmente si ha una finestra di 4.5-5 V ed in alcuni casi anche di 7 V, i cui limiti derivano dall'ossidazione degli anioni e dalla riduzione dei cationi costituenti.

^{41,42,43,44,45,46} Anche i liquidi molecolari (acqua esclusa) hanno finestre comparabili con quelle dei liquidi ionici, ma gli elettroliti che si devono aggiungere per aumentare la conducibilità, le restringono sensibilmente. Vi sono però alcuni problemi nel confronto fra le finestre dei vari liquidi ionici: a) le impurezze, anche a basse concentrazioni, modificano sensibilmente la larghezza della finestra elettrochimica; b) la natura del materiale dell'elettrodo lavorante può modificare i potenziali dei processi di ossidazione/riduzione degli elettroanaliti;⁴⁶ c) i potenziali sono spesso riferiti a quasi-riferimenti che non permettono un confronto accurato dei dati di letteratura riportati nei vari articoli. Si può comunque estrapolare un andamento generale: i sali quaternari di ammonio e i sali pirrolidinici sono più resistenti alla riduzione rispetto ai sali di imidazolio,^{42,43,44,45} mentre gli anioni più stabili sono quelli contenenti atomi di fluoro anche se, in alcuni casi, possono idrolizzare generando HF. Si è anche provato ad investigare la stabilità di miscele di liquidi ionici/liquidi molecolari, che portano ad un buon aumento della stabilità della finestra anodica, ma nessun miglioramento per quella catodica.⁴⁷

1.1.10 Aspetti metodologici per l'impiego di RTILs in elettrochimica

Si prenderanno ora in considerazione brevemente le tecniche elettrochimiche usate nei liquidi ionici e i problemi nel loro utilizzo.

Tecniche elettrochimiche impiegate. In linea di principio tutte le tecniche elettrochimiche sviluppate e largamente utilizzate per studiare processi elettrochimici in solventi molecolari possono essere impiegate per studi in RTILs, con le dovute considerazioni per tenere conto delle particolarità di questi liquidi. Ad oggi l'uso delle tecniche elettrochimiche in RTILs ha principalmente riguardato l'indagine delle proprietà di interfaccia, la caratterizzazione dei liquidi stessi e proprietà redox di molecole in essi solubili, mentre i metodi per lo studio della reattività di specie elettroattive sono stati meno sviluppati. La voltammetria ciclica (CV) viene utilizzata sia per determinare il coefficiente di diffusione, sia per determinare la reattività di specie in soluzione. Per la determinazione del coefficiente di diffusione si può utilizzare anche la cronoamperometria con ultramicroelettrodi. Vari metodi stazionari (elettrodo rotante, voltammetria con microelettrodi o con elettrodi a flusso, etc.) sono stati utilizzati per studiare fenomeni di trasporto di massa e velocità di trasferimento elettronico eterogeneo.^{48,49}

La microscopia elettrochimica a scansione (SECM) è stata utilizzata per studiare fenomeni di ripartizione di soluti tra liquido ionico e elettroliti acquosi (elettroliti immiscibili fra loro) e la cinetica di trasferimento elettronico all'interfaccia.^{50,51}

Elettrodi di riferimento. Come detto in precedenza, il confronto dei dati tra i vari articoli è spesso difficile a causa dell'impiego di quasi-riferimenti (generalmente filo di argento o platino) i cui potenziali variano da esperimento ad esperimento. Un metodo per aggirare il problema è quello di utilizzare uno standard interno, generalmente metalloceni.⁵² Lo standard interno maggiormente utilizzato è il ferrocene (Fc), perché risulta stabile e con un ben definito comportamento redox in moltissimi liquidi ionici, con l'ulteriore vantaggio di essere stato largamente usato nello studio dei liquidi molecolari, permettendo un confronto incrociato delle caratteristiche dei due diversi tipi di liquidi. Vi sono stati anche alcuni tentativi di creare veri elettrodi di riferimento. Matsumoto et al.⁵³ hanno riportato l'uso di un elettrodo di riferimento (Ag^+/Ag) composto da un filo di argento immerso in una soluzione di un suo sale in 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil) ammidato ($[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$). Tuttavia, tali autori non hanno eseguito uno studio esauriente della stabilità, cruciale per un riferimento. Un maggior successo ha avuto il lavoro di Snook et al.⁵⁴ che utilizzando lo stesso metodo di Matsumoto ne testa più estensivamente la stabilità e la riproducibilità nel tempo, ottenendo una bassissima variazione del potenziale redox di vari metalloceni (1 mV) durante un periodo di prova di tre settimane.

Il problema del coefficiente di diffusione. I bassi valori dei coefficienti di diffusione, visti in precedenza, hanno alcuni effetti pratici sugli esperimenti elettrochimici. In primo luogo portano alla necessità di aumentare la concentrazione degli analiti per ottenere un rapporto segnale/rumore accettabile. In secondo luogo, per metodi stazionari, vi possono essere dei problemi di competizione fra la diffusione sferica (che genera voltammogrammi a forma di S) e la diffusione lineare (che genera voltammogrammi a forma di picco), e per rimanere in condizioni sferiche sono necessari elettrodi con diametri piccoli e scansioni a basse velocità.⁵⁵ I metodi che operano in condizioni di corrente stazionaria diffusiva possono essere influenzati dalla convezione naturale, portando a voltammogrammi con varie anomalie (es. corrente limite di plateau più alta), soprattutto se il RTIL è molto viscoso e D è basso. Inoltre, come anticipato precedentemente, è possibile che i coefficienti di diffusione di una coppia redox siano diversi tra specie ossidata e specie ridotta, e questo è dovuto alla forte solvatazione che le specie incon-

trano nei liquidi ionici: per effetto del trasferimento elettronico, quando la carica varia (es. una specie carica diventa neutra) la solvatazione cambia drasticamente, modificando le proprietà di trasporto delle specie e creando dei problemi nella elaborazione dei dati.

1.1.11 ATRP in liquidi ionici

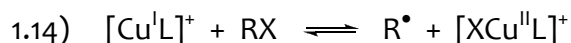
La prima polimerizzazione ATRP in RTILs fu fatta da Carmichael et al.⁵⁶ utilizzando metil-metacrilato (MMA) come monomero, etil-2-bromoisobutirrato come iniziatore e sistema catalitico composto da CuBr e N-propil-2-piridilmetilimina (NPrPMI), il tutto in 1-butil-3-metilimidazolio esafluorofosfato ([BMIm][PF₆]). Questo lavoro evidenzia la veloce cinetica di polimerizzazione, comparabile ad altri solventi polari/coordinanti, l'omogeneità della reazione (sia il monomero, che il polimero e il catalizzatore sono solubili) ed una semplicissima separazione di polimero prodotto (PMMA) dall'ambiente di reazione: il catalizzatore di rame è insolubile in solventi organici, quindi basta un semplice lavaggio con toluene per separare il PMMA e recuperare la soluzione liquido ionico-catalizzatore per un potenziale riutilizzo. Ulteriori studi sulla polimerizzazione di MMA sono stati compiuti (tra gli altri) da Matyjaszewski et al.⁵⁷ in una serie di liquidi ionici, variando catalizzatore (FeX₂, CuX₂) e legante, e utilizzando etil-2-bromoisobutirrato come iniziatore. Alcuni punti importanti sono: i) le polimerizzazioni ferrocatalizzate non necessitano di legante al contrario di quelle catalizzate da rame; ii) c'è una scarsa efficienza di iniziazione (a causa della bassa solubilità dell'iniziatore) che tuttavia non porta a peggioramenti nella polimerizzazione; iii) rese quasi sempre superiori a 60/70%; iv) PDI spesso sotto 1.50. L'ATRP in liquido ionico consente anche di ottenere copolimeri a blocchi AB con ottime rese, bassissime polidispersità e la quasi totale assenza di omopolimeri, come ottenuto da Kubisa et al,⁵⁸ che hanno polimerizzato il butilacrilato con metilacrilato ottenendo polidispersità inferiori a 1.2.

Non tutti i monomeri sono molto solubili nei RTILs. Gli acrilati, per esempio, hanno una solubilità decrescente all'aumentare della lunghezza della catena laterale.⁵⁹ Tuttavia la bassa solubilità non è di ostacolo alla polimerizzazione, ma al contrario aiuta a diminuire la terminazione. Per esempio, nel caso del butilmetacrilato, mentre la polimerizzazione avanza la solubilità del monomero e del polimero nel liquido ionico diminuisce, portando una separazione di fase, che lascia il

catalizzatore nel liquido ionico e le catene crescenti nella fase organica; quindi la concentrazione di catene propaganti nel liquido ionico risulta abbastanza bassa da deprimere la terminazione.⁵⁹ In letteratura vi sono maggiormente studi su acrilati (metilacrilato e metilmetacrilato in particolare), mentre il liquido ionico più frequentemente utilizzato è il [BMIm][PF₆]. In generale, l'interesse per RTILs come mezzo di reazione in ATRP è alto per i seguenti motivi: stabilità termica, volatilità quasi nulla, infiammabilità pressoché assente, non necessitano di elettrolita, sciolgono bene i catalizzatori inorganici, facile separazione del polimero data la bassa solubilità di composti organici, possibilità di riutilizzare il liquido ionico contenente il catalizzatore per altre polimerizzazioni, minimizzazione di reazioni secondarie, sintesi di copolimeri favorita.⁶⁰

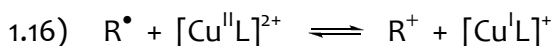
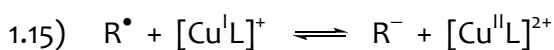
1.3 Scopo della tesi

Nonostante i parecchi vantaggi del processo ATRP e il suo larghissimo impiego per la sintesi di svariati materiali polimerici, alcuni aspetti del processo non sono stati sufficientemente indagati ed il meccanismo è in realtà più complicato di quanto esposto nello schema (1.3). Innanzitutto la stechiometria dei complessi di catalizzatore non è univoca. Le diciture Cu^IX/L e Cu^{II}X₂/L, spesso usate in letteratura per indicare il catalizzatore ATRP, indicano semplicemente la composizione del sistema piuttosto che la formula chimica di una singola specie. È stato recentemente dimostrato dal gruppo di ricerca dove ho svolto il mio lavoro di tesi che, nell'ambiente di polimerizzazione, i complessi di rame usati come catalizzatori sono presenti in soluzione sotto forma di diverse specie in equilibrio tra loro,⁶¹ e non tutte sono ATRP-attive. Infatti, come ben evidenziato da De Paoli et al.,⁶² in condizioni di polimerizzazione ATRP in acetonitrile, il Cu(I) è presente come [Cu^IL]⁺, [Cu^IX₂]⁻, [XCu^IL] e tra queste, solamente la specie [Cu^IL]⁺ è in grado di attivare l'iniziatore RX (o specie dormiente P_nX):

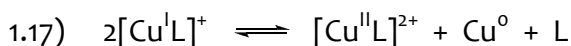


La forma attiva del catalizzatore, [Cu^IL]⁺ nel caso del rame, può dare luogo, oltre alla reazione di attivazione della specie dormiente (eq. 1.14), ad alcune reazioni parassite che complicano il processo ATRP. Tra queste sono di grande rilevanza reazioni di trasferimento elettronico che provocano la riduzione o l'ossidazione del radicale propagante rispettivamente a carbanione (eq. 1.15) e carbocatione (eq. 1.16). Entrambe queste reazioni portano alla terminazione della catena pro-

pagante e quindi esercitano un effetto negativo sull'efficienza del processo sia in termini di controllo del peso molecolare, sia in termini di conversione.^{63,64}



Un'altra importante reazione parassita di Cu(I) è la sua disproporzione a Cu(II) e Cu(0):



Questa reazione è in competizione con la reazione di attivazione ed è necessario che sia trascurabile per un buon catalizzatore.

Per quanto riguarda il Cu(II) deve essere in grado di formare complessi stabili, sia binari con L che ternari con L e X^- , cioè $[Cu^{II} L]^{2+}$ e $[XCu^{II} L]^+$. La stabilità del complesso ternario è di particolare rilevanza in quanto rappresenta la specie disattivante durante la polimerizzazione (schema 1.3). Una rapida dissociazione di tale complesso a $[Cu^{II} L]^{2+}$ e X^- sposterebbe l'equilibrio ATRP (eq. 1.14) verso destra, con la conseguenza di un'aumentata concentrazione di R^\bullet a favore delle reazioni di terminazione.

In letteratura vi sono stati approcci essenzialmente di sintesi; la conoscenza dettagliata dei componenti del sistema ATRP e dei loro parametri termodinamici e cinetici fondamentali è modesta e comunque limitata ai solventi finora maggiormente utilizzati (solventi dipolari aprotici come acetonitrile, dimetilsolfossido, dimetilformammide, etc.). Per quanto riguarda l'ATRP in liquidi ionici, ad oggi non esistono dati di alcun genere al di fuori di pochi risultati di sintesi.

La valutazione attenta dell'efficacia di un sistema catalitico per ATRP richiede la conoscenza di una serie di dati termodinamici e cinetici come i) le proprietà redox del catalizzatore, degli iniziatori e radicali intermedi; ii) le costanti di stabilità delle specie metalliche presenti nell'ambiente di reazione; iii) le costanti fondamentali dell'equilibrio e della cinetica di attivazione ATRP; iv) una valutazione quantitativa dell'importanza della reazione di disproporzione delle specie di Cu(I). Lo scopo di questo lavoro di tesi è di colmare in parte questa lacuna determinando alcuni dati cinetici e termodinamici per alcuni importanti catalizzatori e iniziatori, utilizzando l'1-butil-3-metilimidazolio trifluorometansolfonato ($[BMIm][OTf]$) come solvente. È stato quindi indagato il comportamento elettrochimico del solvente, il comportamento voltammetrico e le proprietà redox di

$\text{Cu}(\text{OTf})_2$, CuBr_2 , CuCl_2 , tetraetilammonio cloruro, tetraetilammonio bromuro, una serie di alogenuri alchilici utilizzati come iniziatori (fig. 1.1), vari complessi di rame con leganti amminici (fig. 1.2), e infine la cinetica e il meccanismo di attivazione di RX da parte di $\text{Cu}(\text{I})$.

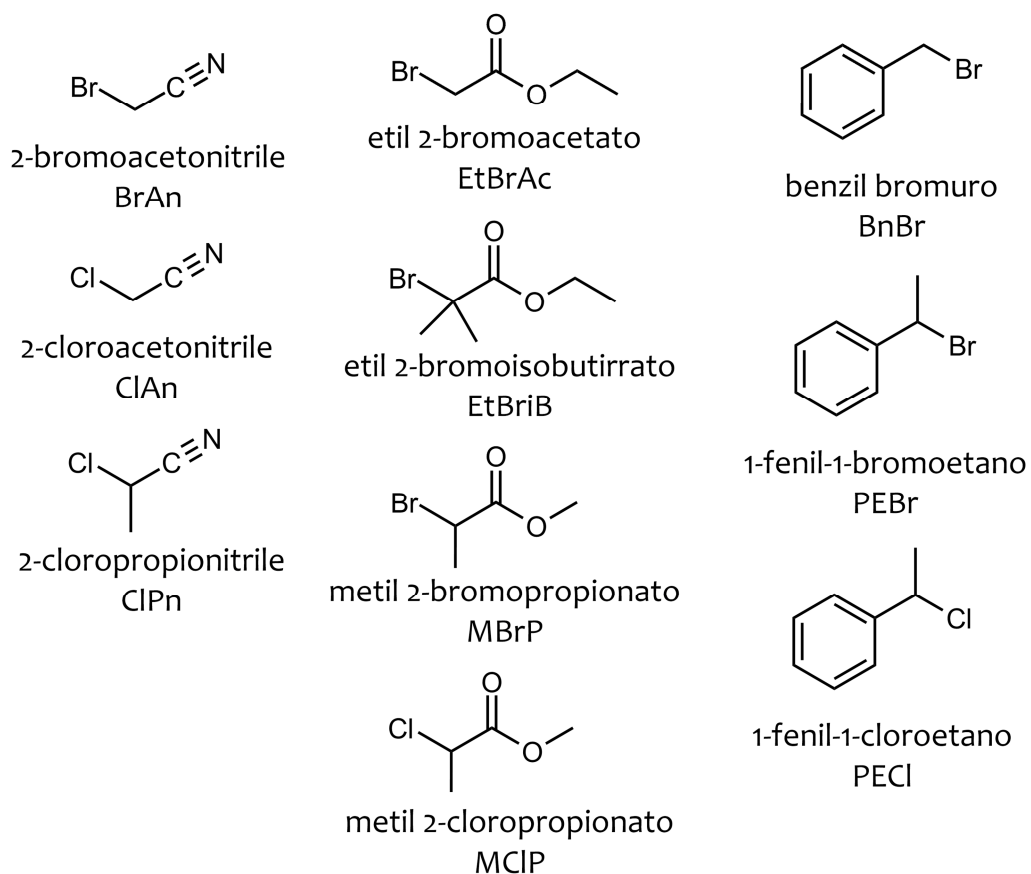


Figura 1.1. Strutture chimiche degli iniziatori (RX) studiati.

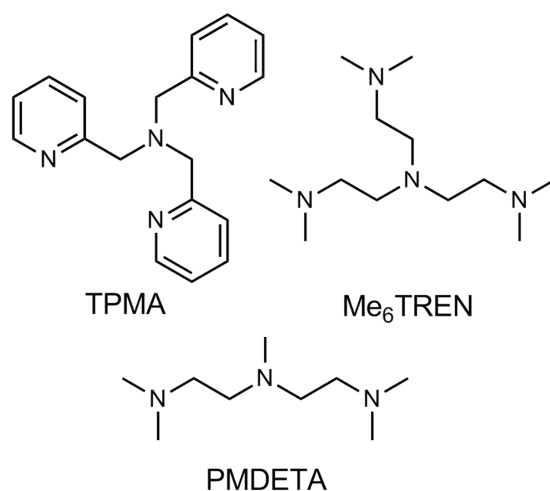


Figura 1.2. Strutture chimiche dei leganti studiati dei leganti utilizzati.

2 Parte Sperimentale

2.1 Reagenti chimici

Solvente

Il solvente utilizzato è l'1-butil-3-metilimidazolio trifluorometansolfonato (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$). A causa della sua acidità e delle sue impurezze è stato necessario purificarlo con la procedura seguente: soluzione di 20 mL [BMIm][OTf] in 80 mL di acqua bidistillata titolata con KOH ≈ 0.07 M (AnalaR) fino a pH = 7, evaporazione dell'acqua all'evaporatore rotante, scioglimento del liquido ionico neutralizzato in 40 mL di CH₂Cl₂ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$), estrazione della soluzione organica con 5 aliquote da 30 mL di acqua bidistillata, evaporazione all'evaporatore rotante delle frazioni acquose, essiccazione per almeno 12 h a 100 °C sotto vuoto spinto ($p \approx 0.03$ mbar) con trappola all'azoto liquido. Il liquido ionico purificato è stato sempre conservato sotto vuoto e prelevato sotto flusso di argon (Air Liquide, 99.999+%).

Catalizzatore

Per quanto riguarda il catalizzatore, i composti di Cu(II) usati sono trifluorometansolfonato di rame(II) (Cu(OTf)₂, Aldrich, 99+%), CuBr₂ (Acros Organics, 99+% extra pure) e CuCl₂ (Acros Organics, 99%). Il Cu(OTf)₂ è stato scelto in quanto l'anione trifluorometansolfonato non è coordinante, dato il suo grande ingombro sterico. I leganti tris(piridilmetil) ammina (TPMA, ATRP Solutions, 98%), tris(2-dimetilamminoetil) ammina, (Me₆TREN, Aldrich, 88%) e pentametildietilentriammina (PMDETA, Aldrich, 98%) sono stati utilizzati come ricevuti. Tutti i complessi di rame studiati in questo lavoro sono stati generati direttamente *in situ*.

Iniziatori

Di seguito si riportano gli iniziatori utilizzati con i loro acronimi : bromoacetonitrile (BrAn, Aldrich, 97%), etil bromoacetato (EtBrAc, Aldrich, 98%), 1-fenil-1-bromoetano (PEBr, Acros Organics, 97%), benzil bromuro (BnBr, Aldrich, 98%), metil 2-bromopropionato (MBrP, Fluka, ≥ 99.5), etil 2-bromoisobutirrato (EtBriB, Aldrich, 98%), 1-fenil-1-cloroetano (PECl, Acros Organics, 97%), cloroacetonitrile (ClAn, Fluka, $\geq 99.0\%$), 2-cloropropionitrile (ClPN, Aldrich, 95%), metil 2-cloropropionato (MCIP, Aldrich, 97%).

Altri reagenti

Per lo studio dell'effetto degli ioni alogenuri sulle proprietà redox dei complessi si è utilizzato tetraetilammonio cloruro (Et_4NCl , Sigma, $\geq 98\%$), che è stato ricristallizzato da una miscela di diclorometano/acetone/*n*-esano in proporzioni 2:2:1 e seccato in stufa a 70°C , e tetraetilammonio bromuro (Et_4NBr , Aldrich, 99%), ricristallizzato da una miscela di etanolo e dietil etere (1:3 rispettivamente) e seccato in stufa a 70°C . Per la determinazione delle costanti di velocità di attivazione, il radicale libero 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-nitrossido (TEMPO, Aldrich, purum $> 98\%$) è stato utilizzato come catturatore di radicali. Nelle indagini voltammetriche per la riduzione degli alogenuri organici indagati come iniziatori è stato utilizzato acido acetico (Fluka, 99.8%) come proton donatore. Come standard interno è stato utilizzato il ferrocene (Acros Organics, 98%), mentre per i lavaggi di cella ed elettrodi sono stati utilizzati acetone (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) ed etanolo (Fluka, $\geq 99.8\%$). L'acetonitrile (CH_3CN , prodotto per HPLC Sigma-Aldrich o) utilizzato per la determinazione dell'area dell'elettrodo lavorante veniva purificato per distillazione in flusso d'argon su CaH_2 in una colonna a riflusso, scartando la frazione di testa e conservandolo in atmosfera di argon. I prelievi del solvente venivano effettuati sotto flusso dello stesso gas.

2.2 Strumentazione

Le misure elettrochimiche sono state eseguite con un potenziostato Autolab PGSTAT30 (Eco-Chimie, Utrecht, The Netherlands) interfacciato ad un PC e con-

trollato dal programma GPES, o un potenziostato PARC 173, equipaggiato con un generatore di funzioni PARC 175 e un oscilloscopio digitale Le Croy Waverunner LT322.

Le simulazioni digitali delle voltammetrie cicliche sono state realizzate con il programma *DigiSim 3.03* (Bioanalytical Systems, Inc.),⁶⁵ mentre per le misure di pH è stato impiegato il pHmetro WTW Inolab Multi Level 1 con elettrodo WTW SenTix 81.

2.3 Celle elettrochimiche

Tutti gli esperimenti sono stati effettuati in una cella elettrochimica a tre elettrodi, in atmosfera di argon. Prima di ogni esperimento, le soluzioni sono state accuratamente degasate gorgogliando Ar per almeno 15 minuti. La cella era dotata di una camicia termostatica collegata ad un termostato (Haake SC-100, Thermo Scientific) il che ha permesso di condurre tutti gli esperimenti a 50 ± 0.1 °C. La cella di misura utilizzata è un modello artigianale, ottimizzato per lavorare con basse quantità di solvente.

2.4 Elettrodi

Il setup sperimentale utilizzato per le misure elettrochimiche è illustrato in figura (2.1). L'elettrodo lavorante (*working electrode*, WE) era un elettrodo di carbone vetroso (*glassy carbon*, GC), costituito da un cilindro di GC di circa 3 mm di diametro incorporato in un involucro cilindrico in resina, montato su un supporto vetroso. Per assicurare la riproducibilità delle analisi, la sua superficie attiva veniva rinnovata ad ogni analisi per mezzo di paste diamantate abrasive da 3, 1, 0.25 μm (Struers). Dopo ogni abrasione l'elettrodo veniva immerso in etanolo e posto in bagno ad ultrasuoni per 5 minuti, seguito da un abbondante lavaggio con acetone. Come ulteriore precauzione, all'inizio del lavoro di tesi, l'elettrodo lavorante è stato preven-

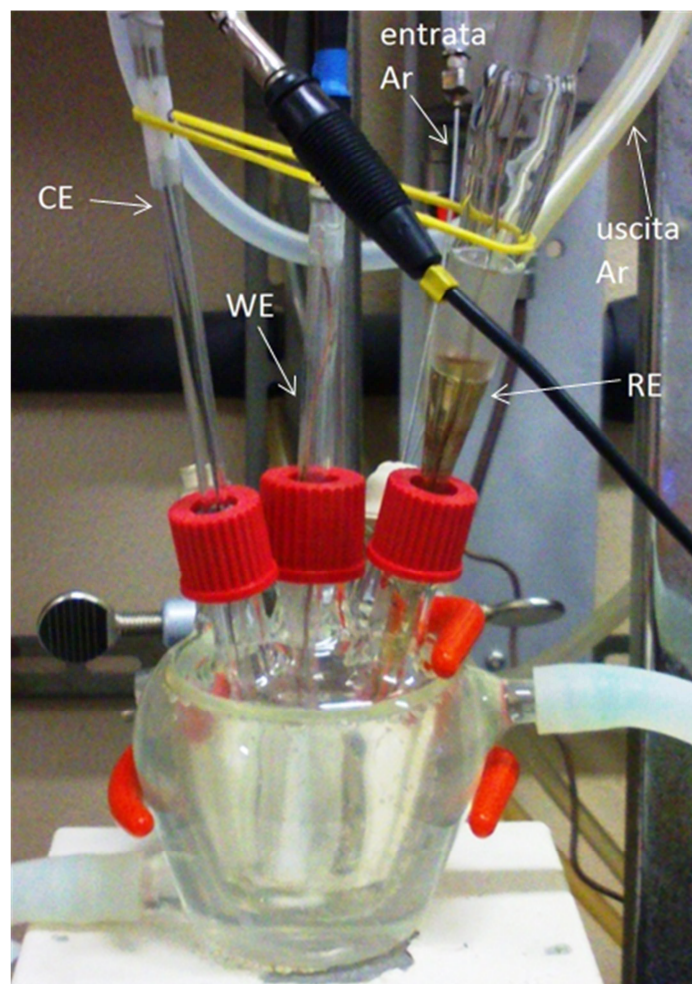


Figura 2.1. Setup sperimentale cella elettrochimica

tivamente grattato con carte vetrare al carburo di silicio di grana decrescente (Struers, grit: 1000, 2500, 4000), seguito dal trattamento con le paste diamantate, per poter escludere una qualsiasi influenza delle analisi precedenti.

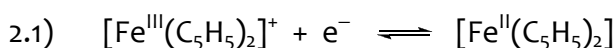
Per costituire l'elettrodo di riferimento (*reference electrode*, RE) si è preparata una soluzione di AgOTf 0.01 M (Aldrich, 99+%) in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$, nella quale veniva immerso un filo di Ag (Alfa Aesar, diametro = 1 mm, 99.999% metal basis), utilizzando un tubo di vetro con setto poroso Gooch G4 e gel di meticellulosa saturo di tetraetilammonio tetrafluoroborato allo scopo di separare la soluzione di Ag^+ dall'ambiente di analisi.

Come contro elettrodo (*counter electrode*, CE) si è utilizzato un filo di Pt (Alfa Aesar, diametro = 1 mm, 99.997% metal basis), anch'esso montato su un supporto di vetro.

2.5 Determinazione area dell'elettrodo lavorante

L'area del WE utilizzato in tutti le analisi voltammetriche è stata determinata mediante misure di voltammetria ciclica della coppia Fc^+/Fc a varie velocità di scansione, in acetonitrile.

Il processo redox in oggetto di studio è il seguente:



e quindi in voltammetria ciclica il ferrocene mostra una coppia reversibile di picchi attribuita all'ossidazione reversibile del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Per un trasferimento elettronico veloce di questo tipo, la corrente di picco anodico è espressa dall'equazione di Randles-Sevick:

$$2.2) \quad |I_p| = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2}$$

in cui n è il numero di elettroni coinvolti nel processo ossidoriduttivo, F è la costante di Faraday, pari a 96485 C mol^{-1} , A è l'area dell'elettrodo, C^* è la concentrazione in soluzione della specie elettroattiva, R è la costante universale dei gas, pari a $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T è la temperatura assoluta, D è il coefficiente di diffusione della specie in esame (per il Fc, in acetonitrile, vale $2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)⁶⁶ e ν è la velocità di scansione del potenziale. Misurando l'intensità di corrente del picco di ossidazione di Fc per diversi valori della velocità di scansione, è possibile ricavare l'area dell'elettrodo conoscendo la temperatura, la concentrazione di Fc e il suo coefficiente di diffusione, considerando che $n = 1$ per l'ossidazione del ferrocene. Secondo l'equazione (2.2), diagrammando i_{pa} contro $\nu^{1/2}$ si ottiene una retta con pendenza $\partial i_{pa}/\partial \nu^{1/2}$ e l'area dell'elettrodo è data da:

$$2.3) \quad A = \left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} \frac{(\partial i_{pa}/\partial \nu^{1/2})}{0.4463nFC^*D^{1/2}}$$

Le scansioni effettuate sono riportate di seguito:

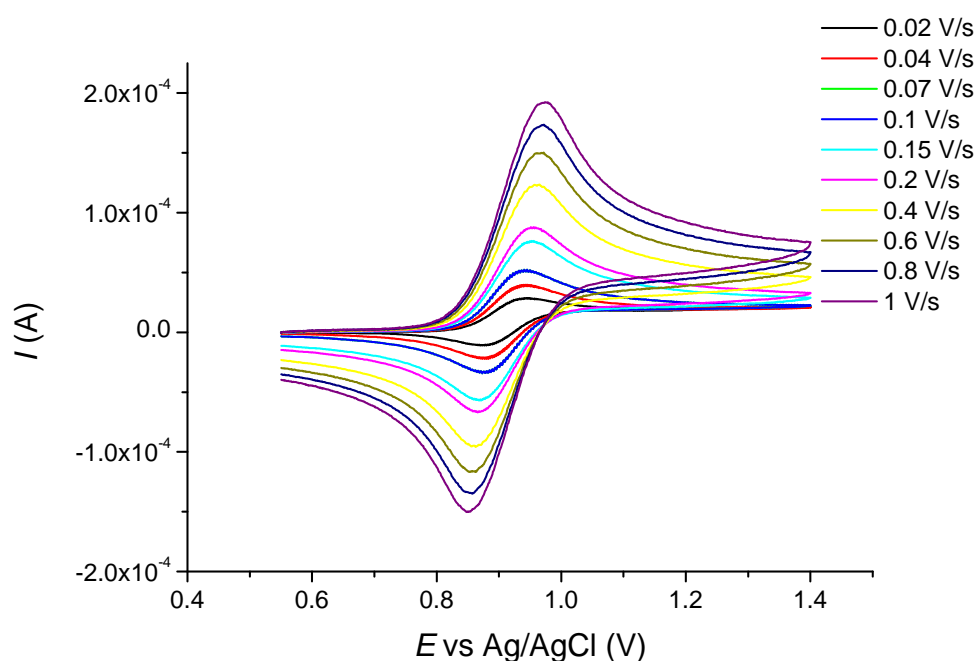


Figura 2.2. Voltammetria ciclica a varie velocità di scansione di Fc 0.002 M in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M su GC.

Dalla regressione lineare dei valori della corrente di picco anodico rispetto alla radice quadrata della velocità di scansione (fig. 2.3) è stata ricavata la pendenza e, utilizzando l'equazione (2.3) è stata calcolata un'area dell'elettrodo pari a $0.073 \pm 0.001 \text{ cm}^2$.

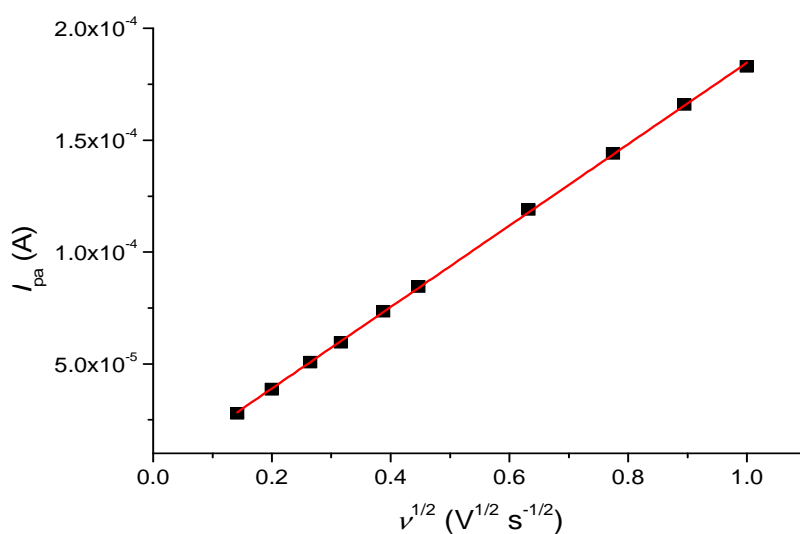


Figura 2.3. Variazione di i_{pa} di Fc 0.002 M, misurata su GC a diverse velocità di scansione del potenziale, in funzione di $v^{1/2}$.

3 Caratterizzazioni Preliminari

3.1 Elettrodo di riferimento

Generalmente gli elettrodi di riferimento utilizzati per analisi elettrochimiche sono essenzialmente di due tipi:

- elettrodo di prima specie: filo metallico immerso nella soluzione di un suo sale, es: Ag/AgNO_3 .

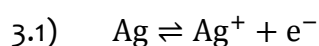
- elettrodo di seconda specie: filo metallico ricoperto da un suo sale poco solubile immerso in una soluzione dell'anione del sale insolubile, es: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$.

Le caratteristiche più importanti che deve avere un elettrodo di riferimento (RE) sono: i) mantenere un valore di potenziale stabile durante tutta la durata dell'esperimento; ii) la reazione redox che coinvolge le specie presenti deve essere elettrochimicamente reversibile (tendente al comportamento di un elettrodo idealmente non polarizzabile); iii) non deve inquinare o essere influenzato dall'ambiente di analisi. Mentre in soluzioni acquose ci sono diversi elettrodi che soddisfano appieno questi criteri, in solventi non acquosi è difficile costruire elettrodi di riferimento stabili e compatibili con l'ambiente di reazione. A questo si aggiunge la formazione di un potenziale interliquido, spesso non valutabile, che si instaura tra il riferimento e la soluzione in esame. Per tali motivi, in solventi non acquosi spesso si utilizza uno standard interno per valutare più accuratamente i valori di differenza di potenziale. Uno standard interno è una sostanza con proprietà redox ben definite e non influenzate dall'ambiente di analisi; è quindi possibile riferire tutti i potenziali misurati al potenziale redox dello standard. In questo caso la natura del RE è poco importante, a condizione che il suo potenziale rimanga costante durante l'esperimento.

La maggior parte degli elettrodi di riferimento commerciali utilizza soluzioni acquose, ma questi non sono adatti per l'analisi di liquidi ionici per vari motivi: potrebbero contaminare la soluzione di lavoro, o essere contaminati da essa, il liquido ionico potrebbe ostruire il setto poroso dell'elettrodo e potrebbe instaurarsi un consistente potenziale interliquido non costante e comunque difficilmente quantificabile. Per questo motivo normalmente in letteratura si riscontra l'utilizzo di ferrocene come standard interno in soluzioni di liquidi ionici. È co-

unque necessaria la presenza di un elettrodo di riferimento, che dal punto di vista sperimentale spesso si presenta come un filo di un metallo (M) direttamente immerso nella soluzione di analisi. Si tratta in questo caso di un elettrodo di “quasi-riferimento” (QRE).

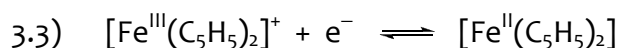
Prendiamo come esempio un filo di Ag, spesso usato in letteratura come QRE in liquidi ionici. Un filo metallico, una volta a contatto con una generica soluzione, genera una piccolissima quantità di metallo ossidato (nel nostro esempio, Ag^+).



Il trasferimento elettronico avviene perché la specie ossidata non è inizialmente presente in soluzione e la sua presenza anche in quantità infinitesima è necessaria perché si instauri un equilibrio definito da un potenziale di equilibrio, E , secondo l'equazione di Nerst:

$$3.2) \quad E = E^0 + \frac{RT}{F} + \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Il potenziale di questo elettrodo è sensibile all'attività dello ione Ag^+ in soluzione, che può essere influenzata da eventuali equilibri di complessamento con ioni o leganti presenti nell'ambiente di reazione. È quindi di fondamentale importanza verificare la stabilità del potenziale del sistema prima di utilizzarlo come riferimento. A tale scopo è stato esaminato il responso voltammetrico del ferrocene contro un QRE di Ag all'aggiunta dei componenti indagati durante il lavoro di tesi. In un esperimento di voltammetria ciclica, il ferrocene dà una coppia reversibile di picchi corrispondente all'ossidazione monoelettronica e reversibile del Fe(II) a Fe(III) :



Le figure (3.1) e (3.2) mostrano alcuni esempi dell'effetto sul potenziale del QRE di specie ioniche o neutre usate in questo lavoro di tesi.

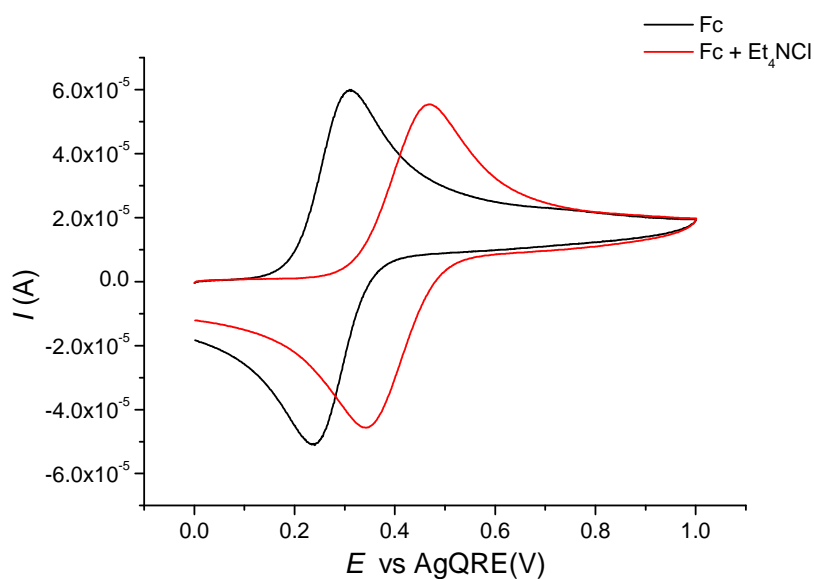


Figura 3.1. Voltammetria ciclica di ferrocene in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.2$ Vs⁻¹ su GC, in assenza e in presenza di Et₄NCl; RE = Ag.

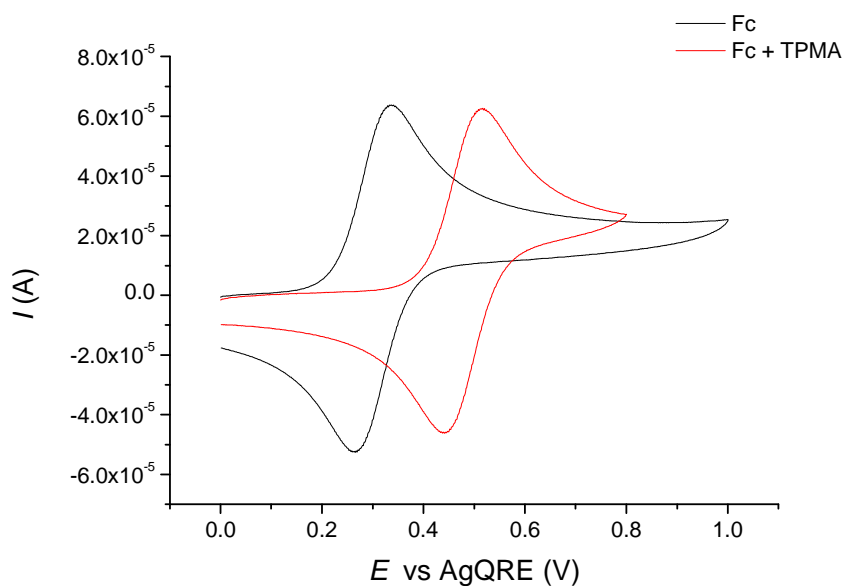


Figura 3.2. Voltammetria ciclica di ferrocene in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.2$ Vs⁻¹ su GC, in assenza e in presenza di TPMA; RE = Ag.

Come si vede dalle analisi effettuate, il potenziale della coppia Fc⁺/Fc si sposta in ogni caso di almeno 150 mV, rendendo di fatto impossibile usare l'elettrodo a

filo di Ag come quasi-riferimento. Probabilmente gli ioni Ag^+ che si generano nei pressi del filo di Ag vengono sequestrati dal legante amminico per formare complessi di Ag(I) o dagli ioni Cl^- generando AgCl insolubile, in entrambi i casi modificando l'equilibrio redox, e con esso il potenziale di equilibrio (secondo l'eq. 3.2). Tutte le prove effettuate con i componenti normalmente presenti in ambiente di processo ATRP sono riportate nella tabella (3.1), dimostrando che sia gli ioni alogenuri che i leganti amminici modificano sensibilmente il potenziale del filo di Ag. Quindi un QRE di Ag risulta non adatto come elettrodo di riferimento per studiare le proprietà redox dei catalizzatori e degli iniziatori ATRP in liquidi ionici. Il potenziale formale E^{el} riportato in tabella (3.1) è stato misurato come semi-somma dei potenziali del picco anodico, E_{pa} , e catodico, E_{pc} , cioè $E^{\text{el}} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$.

Tabella 3.1. Potenziale formale della coppia Fc^+/Fc misurato in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ in presenza di diverse specie, usando un filo di Ag come elettrodo di quasi-riferimento.

Specie aggiunta	$E^{\text{el}}_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$ vs AgQRE (V)
—	0.257
Et_4NCl	0.406
Et_4NBr	0.593
PMDETA	0.534
CuCl_2	0.061
TPMA	0.367

Per risolvere il problema, si è pensato di utilizzare un vero riferimento, di composizione Ag/AgOTf in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$.⁶⁷ La fabbricazione è descritta nella sezione 2.4. Dalle prove effettuate è stato verificato che il potenziale di questo riferimento non viene influenzato da ciò che è presente nell'ambiente di analisi. La stabilità del RE è stata verificata sia in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ commercialmente disponibile, sia nello stesso solvente purificato secondo la procedura descritta nella sezione 2.1. La figura (3.3) riporta l'andamento di E^{el} della coppia Fc^+/Fc riferito all'elettrodo Ag/AgOTf . È dimostrato che, tranne nelle prime 24-48h di vita dell'elettrodo, in cui il sistema deve ancora raggiungere l'equilibrio termodinamico, il potenziale della coppia redox del RE varia mediamente di circa 1-2 mV al giorno. Questo elettrodo si può quindi considerare stabile e si può ritenere del tutto trascurabile la

variazione del suo potenziale nell'arco di tempo di un normale esperimento (alcune ore).

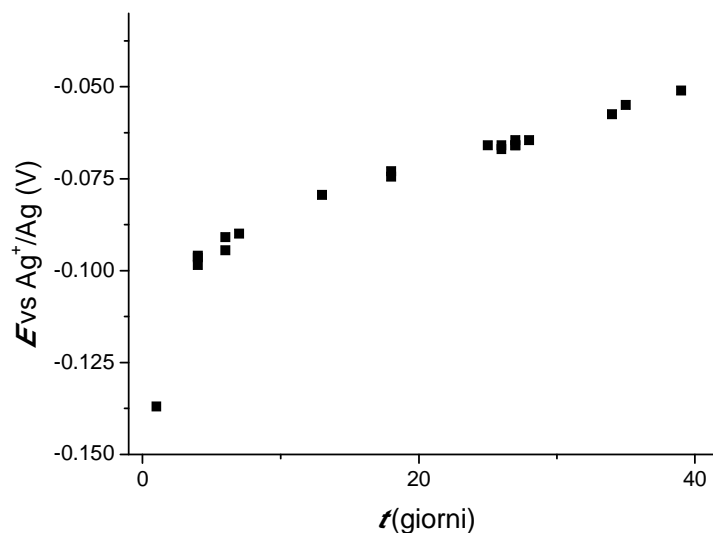


Figura 3.3. Potenziale della coppia Fc^+/Fc in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$, WE = GC.

3.2 Caratterizzazione componenti del sistema

I complessi di rame utilizzati come catalizzatori ATRP vengono preparati *in situ* mescolando con le opportune stechiometrie un sale di Cu(II) , il legante amminico e gli ioni alogenuri. Tutte queste specie sono elettroattive e possono dare segnali voltammetrici che, se non preventivamente identificati, possono essere confusi con quelli dei complessi in esame. Considerando l'assenza di studi sui comportamenti redox dei vari componenti di un sistema ATRP nei RTILs, ed in particolare nel solvente $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ utilizzato in questo lavoro, si è reso necessario caratterizzare singolarmente ogni componente utilizzato in questo lavoro di tesi, per poter avere una base solida di dati e conoscenze con le quali interpretare l'analisi completa del sistema catalitico, presentata nei prossimi capitoli. Tutte le caratterizzazioni elettrochimiche descritte in questo paragrafo (ove non riportato diversamente) sono state effettuate nel liquido ionico purificato ed ad una velocità di scansione di 0.2 V/s. Questa caratterizzazione ha anche lo scopo di verificare che ai potenziali utilizzati per studiare i complessi ATRP (descritti nel prossimo capitolo) non si verifichino processi redox che ne falserebbero le analisi (circa da -0.1 a -1.1 V contro Fc^+/Fc).

Leganti amminici

I responsi voltammetrici delle tre ammine usate per preparare i complessi di rame sono riportati nelle figure (3.4–3.6). Tutti e tre i composti danno diversi picchi irreversibili in ossidazione mentre non presentano picchi di riduzione. Questo comportamento è in linea con la letteratura che riporta che le ammine alifatiche e aromatiche subiscono processi di ossidazione a potenziali normalmente accessibili tramite voltammetria. I meccanismi di ossidazione delle ammine sono piuttosto complessi e spesso si evolvono con trasferimenti elettronici multipli associati a trasferimenti protonici per cui i segnali voltammetrici sono irreversibili.⁶⁸ Per i nostri scopi è sufficiente evidenziare che i leganti non danno segnali voltammetrici nella zona di potenziali tra -0.1 e -1.1 V dove cadono i responsi voltammetrici dei complessi indagati.

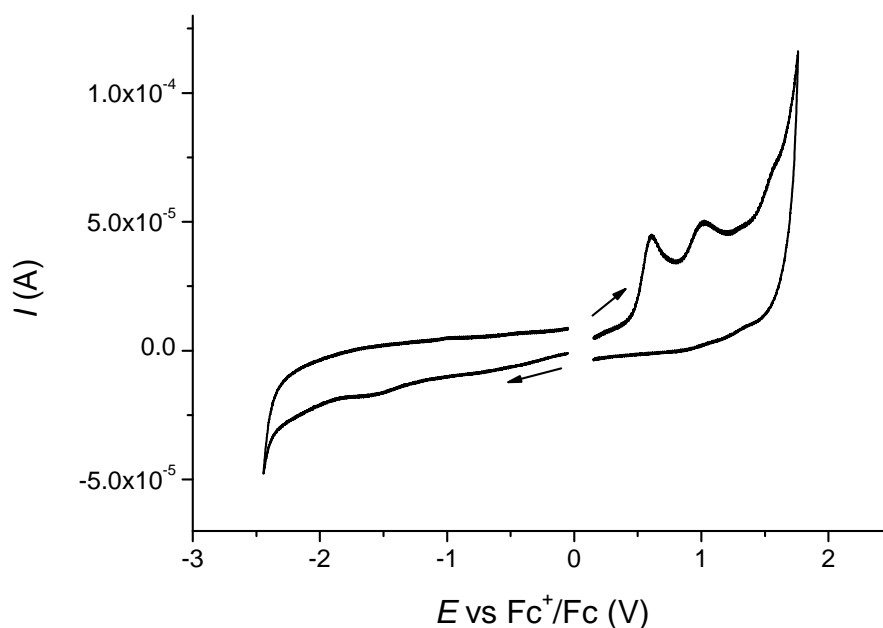


Figura 3.4. Voltammetria ciclica di TPMA 0.01 M in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC.

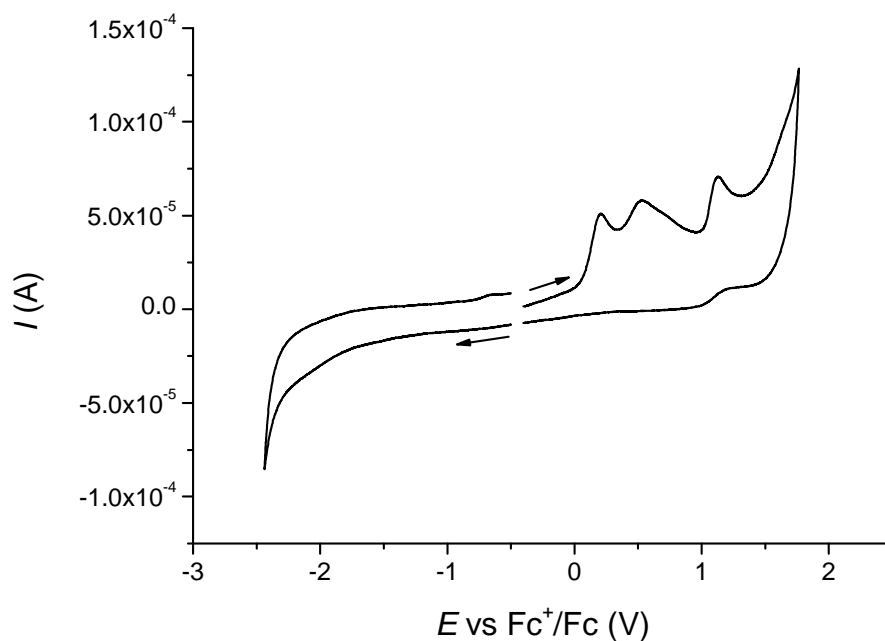


Figura 3.5. Voltammetria ciclica di PMDETA 0.01 M in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC.

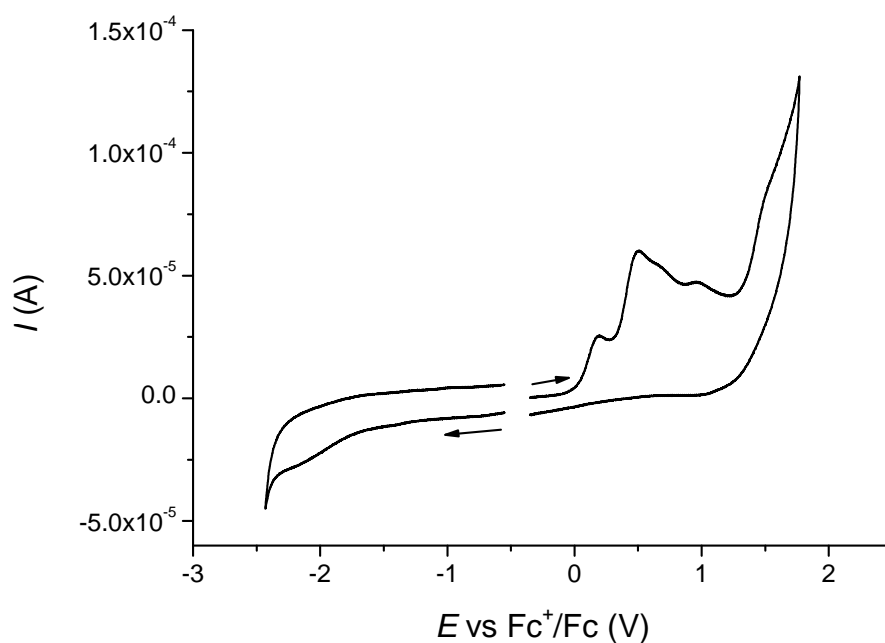
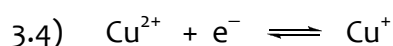


Figura 3.6. Voltammetria ciclica di Me₆TREN 0.01 M in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC.

Rame(II) triflato

Usando un sale di Cu(II) senza leganti si osserva un quadro voltammetrico poco definito (fig. 3.7). Si nota un picco di riduzione a -0.4 V. L'intensità del segnale è molto piccola probabilmente perché il coefficiente di diffusione del catione è piccolo o perché il sale non si solubilizza completamente nel liquido ionico alle concentrazioni in esame. Il picco di riduzione può essere attribuito alla riduzione monoelettronica di Cu(II) a Cu(I):



L'assenza del picco di ritorno associato al picco catodico indica che lo ione Cu^+ non è stabile nell'ambiente di reazione e probabilmente si disproporciona a Cu(II) e Cu(0). È ben noto che lo ione Cu^+ è poco stabile in molti solventi polari, dove subisce una rapida disproporzione.⁶⁹ Il contributo della disproporzione e/o la riduzione diretta di Cu^+ per dare un elettrodeposito di Cu(0) è più evidente se viene allargata la finestra di potenziale coperta dalla scansione catodica. Infatti, si nota che scendendo sotto un certo valore di potenziale, compare nella scansione di ritorno un picco a forma di *spike* a -0.11 V imputabile all'ossidazione di Cu^0 per stripping anodico. Quindi in caso di Cu non complessato, per evitare di depositare Cu^0 sul WE è bene non scendere sotto un potenziale di -0.9 V (vs Fc^+/Fc).

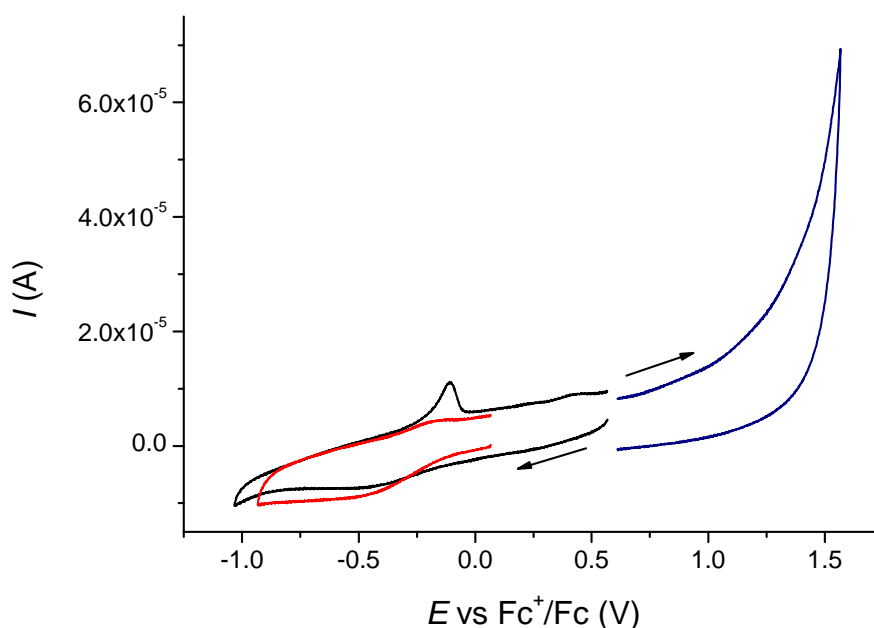


Figura 3.7. Voltammetria ciclica di $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$, registrata a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ su GC.

Ioni alogenuri

Gli ioni alogenuri giocano un ruolo importante nel processo ATRP. La loro presenza in soluzione è indispensabile per la formazione della specie disattivante $[XCu^{II}L]^+$, ma è anche inevitabile dato che si formano nella reazione di attivazione dalla rottura del legame carbonio-alogeno dell'iniziatore RX o della specie dormiente P_nX (vedi eq. 1.14). Lo ione X^- forma complessi anche con $Cu(I)$ modificandone la reattività.⁶² Le figure (3.8) e (3.9) mostrano il comportamento voltammetrico degli ioni Br^- e Cl^- aggiunti in soluzione sotto forma di sali di tetraetilammonio. Entrambi gli ioni mostrano un solo picco anodico irreversibile a potenziali abbastanza alti. La reazione elettrochimica coinvolta in questo segnale voltammetrico è l'ossidazione monoelettronica dello ione X^- a X_2 :

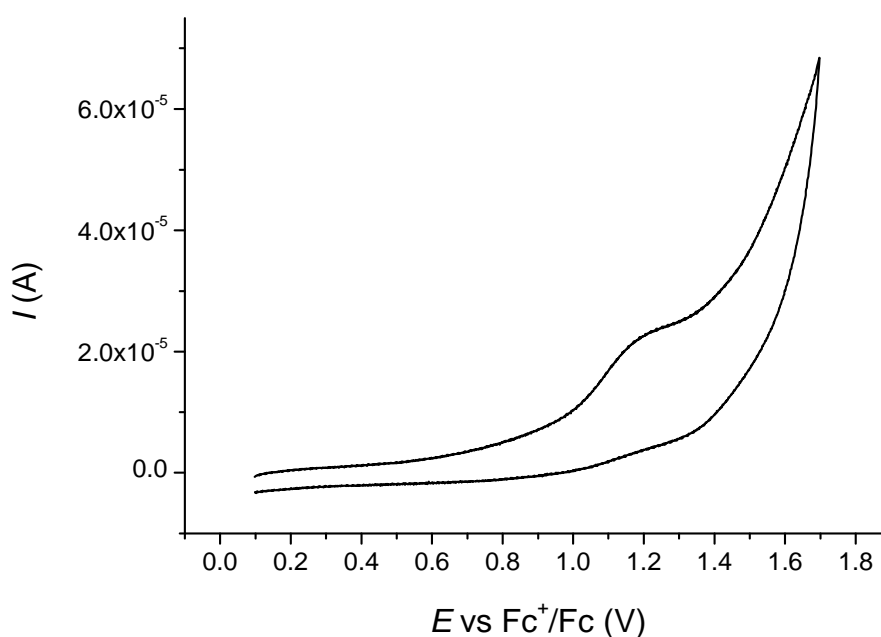
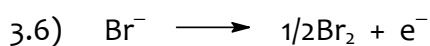
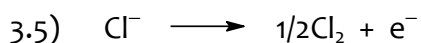


Figura 3.8. Voltammetria ciclica di Et_4NBr 0.01 M in $[BMIm][OTf]$, registrata a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ su GC.

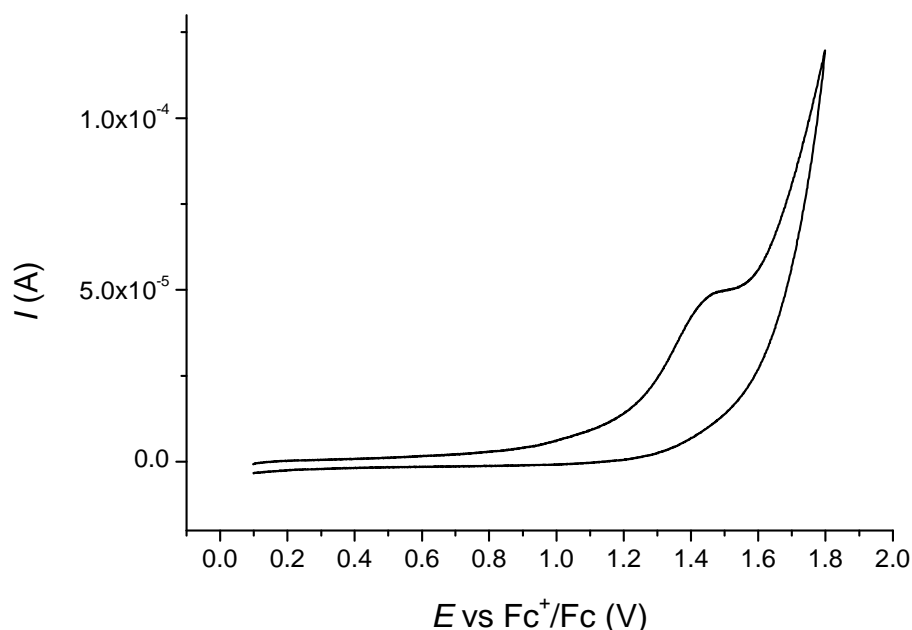


Figura 3.9. Voltammetria ciclica di Et_4NCl 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$, registrata a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ su GC.

2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidinil-nitrossido (TEMPO)

In ATRP la reazione di attivazione tra complessi di Cu(I) e specie RX (eq. 1.14) è una reazione reversibile con una costante di equilibrio $K_{\text{ATRP}} \ll 1$ che favorisce i reagenti. Per studiare la cinetica della reazione di attivazione (reazione da sinistra a destra nell'eq. 1.14) è necessario utilizzare un catturatore di radicali che possa spostare l'equilibrio verso i prodotti. Considerando che si intende studiare la cinetica di queste reazioni con tecniche elettrochimiche è fondamentale verificare che il catturatore scelto non dia processi elettrodici che possono sovrapporsi a quelli del sistema in esame. Come vedremo nei capitoli successivi la finestra di potenziali per i catalizzatori è compresa tra -0.1 V e -1.1 V vs Fc^+/Fc . Il comportamento voltammetrico del radicale libero TEMPO è riportato in figura (3.10). Come si nota dal voltammogramma la zona di interesse (circa fino a -1.1 V vs Fc) è libera da processi ossido-riduttivi; il radicale dà una coppia di picchi reversibile con $E_{1/2}$ 0.20 V vs Fc^+/Fc e un picco catodico irreversibile a -1.65 V vs Fc^+/Fc .

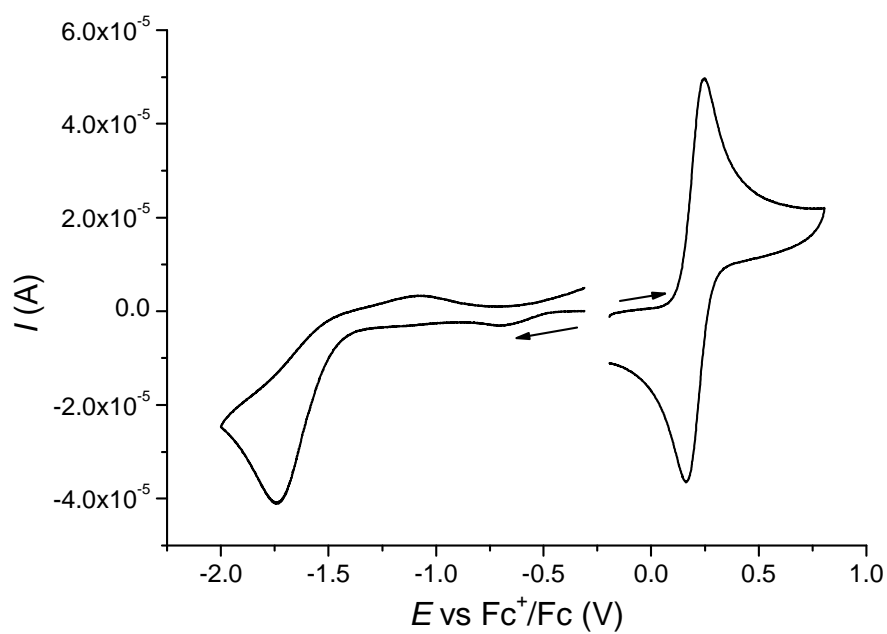


Figura 3.10. Voltammetria ciclica di TEMPO 0.01M in [BMIm][OTf], registrata a $\nu = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$.

4 Comportamento elettrochimico dei catalizzatori

In questo capitolo si riportano i risultati degli studi sul comportamento elettrochimico dei complessi di rame binari, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{TPMA}$, Me_6TREN o PMDETA), e ternari, $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-). I complessi sono stati sempre preparati *in situ*, partendo da $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M e legante alla stessa concentrazione.

4.1 Comportamento voltammetrico di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$

Utilizzando il liquido ionico purificato secondo la procedura descritta nel capitolo 2.1, sono stati caratterizzati i tre diversi sistemi binari mediante voltammetria ciclica. Dato che sono stati osservati comportamenti molto simili, di seguito si espone una trattazione generalizzata dei fenomeni comuni per tutti i complessi, riportando come esempio le analisi su $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Me}_6\text{TREN})]^{2+}$.

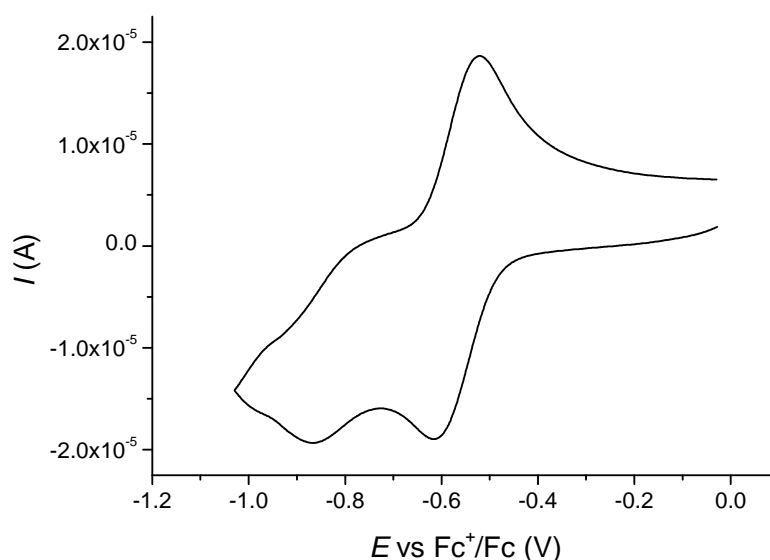
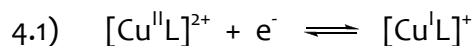
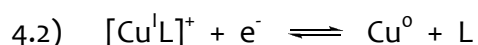


Figura 4.1. Voltammetria ciclica di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + Me_6TREN 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C, registrata a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC.

Il quadro che emerge dall'analisi è più complesso di quello che si ottiene in solventi molecolari, dove la specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ dà un solo picco reversibile. Nel nostro caso si nota un picco reversibile seguito da un secondo picco irreversibile e di minore intensità a potenziali più negativi (fig. 4.1). Il primo picco è attribuibile alla reazione redox che coinvolge la specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$:



Più problematica risulta l'interpretazione del secondo picco irreversibile. Una prima ipotesi sarebbe la riduzione di Cu(I) a Cu(0) secondo la reazione:



Tuttavia la riduzione di Cu(I) all'elettrodo implicherebbe la formazione di un elettrodeposito di Cu(0) che nella scansione di ritorno dovrebbe dare un picco di stripping anodico a -0.11 V vs Fc^+/Fc , come mostrato in figura (3.7). Data l'assenza di tale segnale, si deduce che il secondo picco irreversibile non è imputabile alla reazione (4.2).

Una seconda ipotesi è quella della riduzione irreversibile di un complesso di Cu(II) a diversa stechiometria, del tipo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]$. Si ipotizza che la formazione stechiometrica del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$



sia seguita da altre reazioni di complessamento che portano alla formazione di specie del tipo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^+$, in cui $n > 1$. Ovviamente specie di questo tipo sono elettroattive in quanto il rame è presente allo stato di ossidazione +2 e, essendo più stabili di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$, si riducono a potenziali più negativi del potenziale redox di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Per verificare questa ipotesi è stato condotto un esperimento per valutare la risposta del sistema al variare del rapporto tra le concentrazioni del legante e metallo, $C_L/C_{\text{Cu}(\text{OTf})_2}$. Partendo da una soluzione di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M sono state fatte aggiunte progressive di Me_6TREN registrando il responso voltammetrico del sistema dopo ogni aggiunta. In questo modo sono state preparate e indagate miscele $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ con rapporto $C_L/C_{\text{Cu}(\text{OTf})_2}$ variabile da 0.5 a 2.5. I risultati sono illustrati in figura (4.2) che mostra come il responso voltammetrico del sistema sia fortemente dipendente dal rapporto metallo/legante in soluzione.

Dall'analisi si notano due cose fondamentali:

a) All'aumentare della concentrazione di legante, il primo picco imputato al complesso con stechiometria 1:1 diminuisce, mentre il secondo picco aumenta. Quando la concentrazione di L è doppia rispetto a quella di Cu(II), in soluzione è presente principalmente la specie responsabile del secondo picco, mentre restano solo tracce del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$.

b) Vi è sempre solo un picco di ossidazione, imputabile all'ossidazione di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ (eq. 4.1).

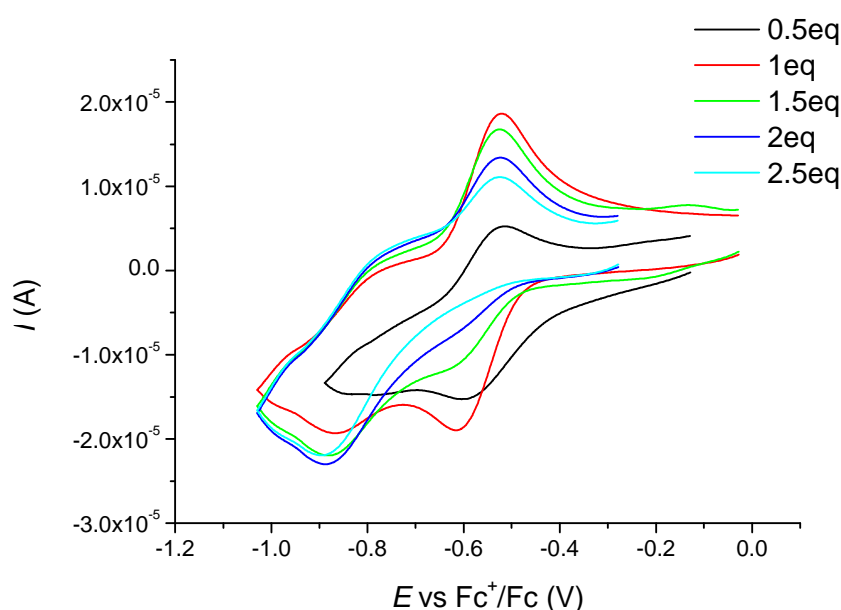
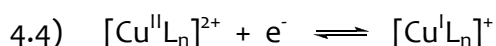
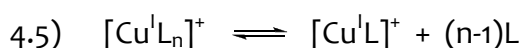


Figura 4.2. Voltammetria ciclica del sistema $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, registrata a $\nu = 0.2\text{ Vs}^{-1}$ su GC; $C_{\text{Cu}(\text{OTf})_2} = 0.01\text{ M}$ e $C_{\text{L}}/C_{\text{Cu}(\text{OTf})_2} = 0.5\text{--}2.5$.

Il quadro appena emerso sembra confermare l'ipotesi di un complesso del tipo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$. Quindi oltre alla reazione (4.1) si deve considerare anche la riduzione monoelettronica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$:



Dato che il picco del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$ non è reversibile, e che l'unico segnale di ossidazione osservato è quello della specie $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, si propone la seguente reazione di dissociazione di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n]^+$:



L'instabilità di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n]^+$ è compatibile con quanto in genere osservato per questo tipo di complessi di rame: i) con questo tipo di leganti amminici Cu(II) ha in genere 5 siti di coordinazione, mentre Cu(I) ne ha 4. È ragionevole quindi che, mentre Cu(II) riesce ad accomodare più leganti nella sua sfera di coordinazione, leganti tetradentati come TPMA o Me₆TREN possano saturare i 4 siti di coordinazione di Cu(I); ii) in acetonitrile, le costanti di affinità di Cu(II) per L sono 17-20 ordini di grandezza superiori a quelle di Cu(I); le costanti di affinità $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ per un secondo L sono 1-3 ordini di grandezza superiori a quelle di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$.⁶¹

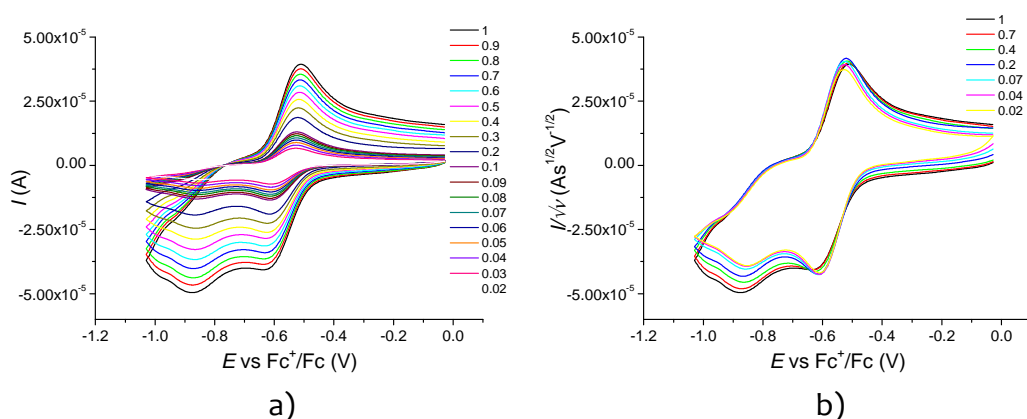
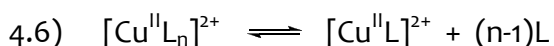


Figura 4.3. Voltammetria ciclica di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + Me_6TREN 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C, registrata su GC a diverse velocità di scansione del potenziale. In ordinata si riporta: a) l'intensità della corrente; b) l'intensità della corrente normalizzata rispetto a v .

Ulteriore conferma della speciazione di Cu(II) in presenza di quantità equimolare di legante viene fornita dall'effetto della velocità di scansione del potenziale, v , sul responso voltammetrico del sistema. La figura (4.3) mostra una serie di voltammogrammi di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ ottenuti variando v . Come ci si attendeva l'intensità dei segnali aumenta all'aumentare di v ($i \propto v^{1/2}$ è una caratteristica generale della voltammetria), ma è più interessante focalizzare l'attenzione sulle relative intensità dei due picchi. Come si può notare in figura (4.3a) il secondo picco cresce più rapidamente del primo all'aumentare di v . Per evidenziare meglio questo effetto vengono riportati in figura (4.3b) gli stessi voltammogrammi di figura (4.3a) (alcuni voltammogrammi sono stati omessi per semplicità) con la corrente normalizzata rispetto a v , cioè usando $i/v^{1/2}$ al posto di i . Infatti, eliminando la dipendenza generale di i da $v^{1/2}$, che deriva dai fenomeni del trasporto di massa che

condizionano la corrente, diventa più facile osservare eventuale effetto di ν da attribuire a reazioni chimiche implicate nei processi redox.

Dunque variando la velocità di scansione, si nota che il secondo picco aumenta a discapito del primo che invece diminuisce anche se di poco. Questo andamento è in buon accordo con il meccanismo proposto. È evidente che ci sono due specie di Cu(II) in equilibrio tra di loro:



Durante la scansione catodica il consumo di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ all'elettrodo in corrispondenza del primo picco provoca uno spostamento dell'equilibrio (o equilibri) che lega $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$ a $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ verso quest'ultima. Se la reazione (4.6) avviene durante la scansione, il segnale osservato non corrisponderà alle concentrazioni iniziali di equilibrio, bensì alle concentrazioni che si stabiliscono istante per istante in prossimità dell'elettrodo e che dipendono dall'entità della reazione stessa (concentrazioni apparenti). Per questo il voltammogramma è significativamente influenzato dalla velocità di scansione del potenziale. Più precisamente, più grande è il contributo della reazione chimica maggiore è la concentrazione apparente di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e di conseguenza più intenso il suo picco rispetto alle condizioni di equilibrio prima della scansione.

L'effetto della reazione (4.6) dipende dalla durata della scansione: è massimo alle basse velocità di scansione del potenziale quando si dà sufficiente tempo all'equilibrio di rispondere alla perturbazione causata dal passaggio di corrente. Viceversa l'effetto è minimo o addirittura potrebbe essere eliminato a velocità di scansione elevate quando il tempo richiesto per registrare il voltammogramma è talmente breve che in pratica la reazione (4.6) non avviene durante la scansione del potenziale. Nel caso in esame l'intervallo di ν indagato evidenzia che il contributo della reazione (4.6) diminuisce all'aumentare della velocità di scansione del potenziale da 0.02 V s^{-1} a 1 V s^{-1} .

Il comportamento voltammetrico fin qui descritto per il sistema $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ è stato osservato anche per gli altri due leganti. Come si può vedere in figura (4.4) tutti i complessi di Cu(II) con i leganti amminici danno una coppia reversibile di picchi attribuibile alla coppia redox $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, seguita da un picco molto meno intenso a potenziali più negativi.

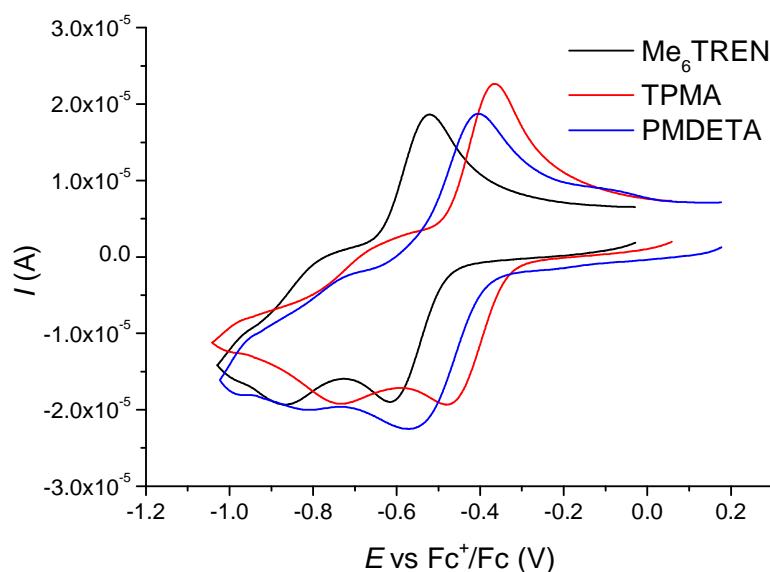


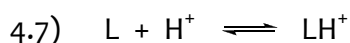
Figura 4.4. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})$ 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in presenza di leganti amminici.

4.2 Effetto purezza del solvente

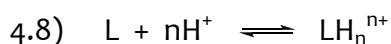
Come descritto nel capitolo 2, il $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ utilizzato in questo lavoro è stato purificato prima di essere utilizzato come solvente. Questa decisione è stata presa dopo aver riscontrato alcuni comportamenti anomali nei responsi voltammetrici dei complessi con i leganti PMDETA e Me_6TREN ottenuti con il liquido ricevuto dalla Sigma-Aldrich. I principali problemi riscontrati nell'utilizzo del liquido ionico commerciale sono riassunti di seguito.

Presenza di acqua. È noto che la presenza di H_2O modifica la viscosità dei liquidi ionici; per alcuni liquidi ionici la viscosità diminuisce sensibilmente in presenza di piccole quantità di H_2O . La viscosità è un parametro importante per il trasporto di massa e quindi influisce sensibilmente sui coefficienti di diffusione. È perciò fondamentale per la determinazione di valori attendibili di D in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ anidrificare il più possibile il liquido ionico per mantenere costante la sua viscosità. Un secondo effetto della H_2O è la possibilità di modificare le proprietà redox del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Infatti, l'acqua può agire da legante e portare alla formazione di specie del tipo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ che ovviamente avrà un potenziale redox diverso da quello di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Anche per questo ragione il solvente deve essere anidrificato.

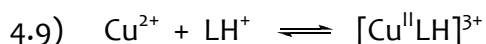
Acidità. Data la loro natura di ammine, i leganti risentono di un pH acido in quanto possono protonarsi.⁷⁰ Per poter valutare il pH del liquido ionico è stata seguita una procedura simile a quella riportata da Shamsipur et al.⁷¹ È stato misurato il pH di una soluzione acquosa di [BMIm][OTf] preparata sciogliendo 0.1 mL del liquido ionico in 10 mL di H₂O bidistillata. Si è ottenuto un pH di 3.8. Le reazioni associate alla presenza di specie acide nel liquido ionico commerciale sono le seguenti:



o in generale



É verosimile che la specie LH⁺ sia ancora in grado di legare il rame (in acqua la sua costante di affinità è piuttosto alta):⁷²



Queste reazioni possono giustificare la differenza tra il responso voltammetrico del complesso tra rame e TPMA in liquido ionico commerciale, dove a causa dell'acidità è probabilmente presente almeno in parte la specie [Cu^{II}LH]³⁺, e liquido ionico purificato, dove è presumibile che sia presente principalmente la specie [Cu^{II}TPMA]²⁺ (fig. 4.5).

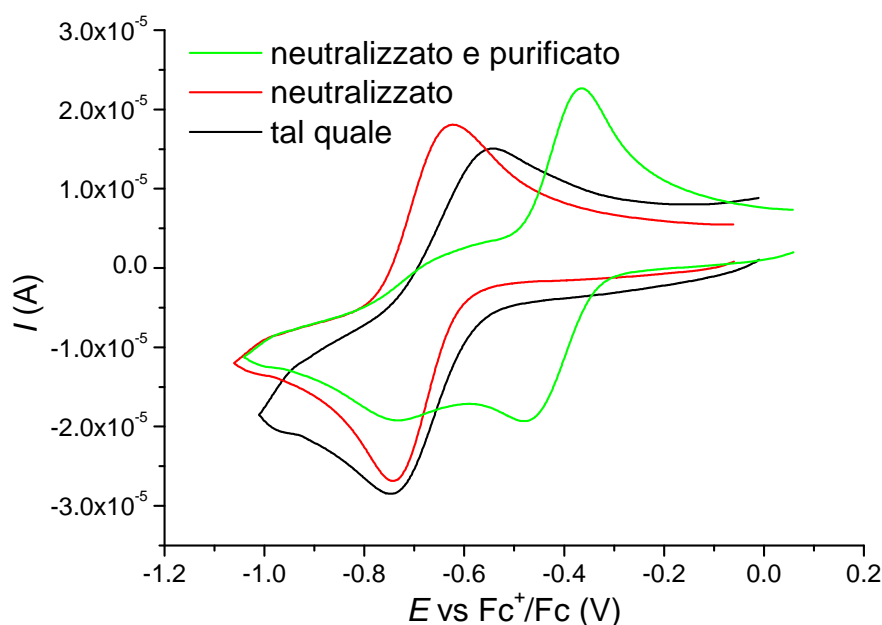


Figura 4.5. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + TPMA 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC. Effetto delle fasi di purificazione del $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$.

Gli altri due leganti analizzati, Me_6TREN e PMDETA , sono ammine alchiliche terziarie ed hanno una basicità molto maggiore di TPMA, un'ammina aromatica. È ragionevole quindi che in questi due casi siano presenti in soluzione anche le specie LH_2^{2+} e successive, che non sono in grado di legare il rame in modo efficace. I voltammogrammi di $\text{Cu}(\text{II})$ in presenza di Me_6TREN e PMDETA non sono caratterizzati dalla presenza di una coppia di picchi reversibili, ad indicare la mancanza della formazione delle specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ (fig. 4.6).

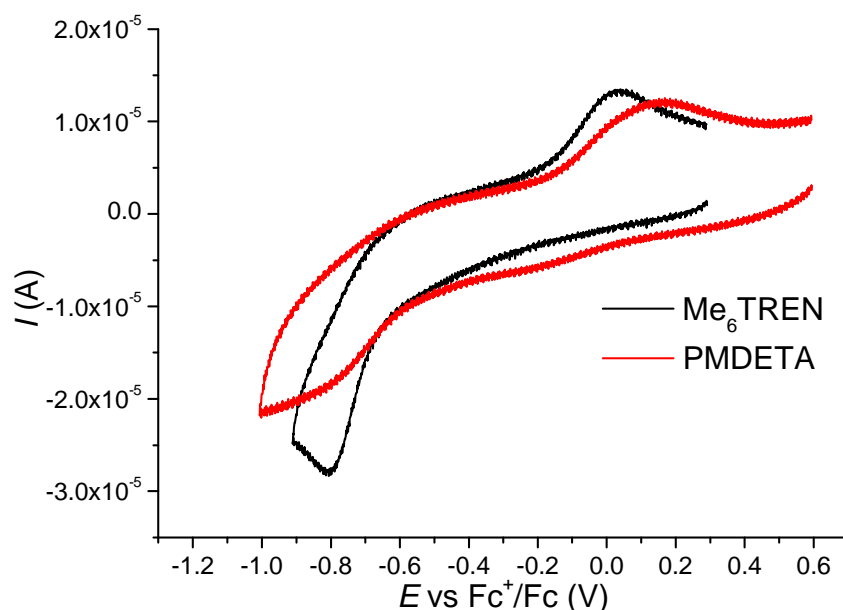


Figura 4.6. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC, in presenza di (a) Me_6TREN 0.01 M e (b) PMDETA 0.01 M.

Presenza di sostanze organiche complessanti. Per semplificare la procedura di purificazione e aumentare la resa di recupero del prezioso liquido ionico è stata considerata la possibilità di eliminare l'acidità mediante neutralizzazione e anidrificare il solvente neutro. Purtroppo, una semplice neutralizzazione è risultata non sufficiente per avere in soluzione la specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. È possibile che siano presenti nel liquido ionico alcune sostanze organiche complessanti che possono influire largamente sul responso voltammetrico dei catalizzatori studiati. Come mostrato in figura (4.5), il sistema $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{TPMA}$ 1:1 dà un segnale caratteristico con due picchi di riduzione solo nel liquido ionico purificato mediante neutralizzazione e estrazione. Questo dimostra che oltre ad essere molto acido, il liquido ionico fornito dalla Sigma-Aldrich ha delle impurezze organiche complessanti che falsano le analisi.

Mentre la neutralizzazione con KOH è una procedura semplice e quantitativa, sono stati effettuati alcuni studi sulla purificazione da impurezze organiche per massimizzare la resa e migliorare la purificazione, variando i parametri delle estrazioni.

Nel corso delle prove è stato riscontrato che diminuire la quantità di CH_2Cl_2 in cui sciogliere il RTIL e aumentare il numero di estrazioni con acqua al fine di accrescere la resa di estrazione, genera liquidi ionici non abbastanza puri e quindi non adatti alle analisi.

Il discioglimento del liquido ionico non porta alla formazione di un precipitato né in acqua, né in diclorometano. Quindi probabilmente le impurezze organiche sono solubili sia nella fase organica, sia in acqua, proprio come il liquido ionico. Quindi aumentare troppo la resa di estrazione del liquido ionico in acqua, porta anche ad una maggiore resa di estrazione delle impurezze organiche che rende il $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ non più utilizzabile per le analisi.

In conclusione la procedura di purificazione scelta (neutralizzazione, estrazione e anidrifazione) è risultata efficace e ha permesso di ottenere risultati abbastanza riproducibili sia in termini di proprietà redox e di trasporto di massa dei complessi e iniziatori sia in termini di analisi cinetiche (vedi Capitolo 6).

4.3 Comportamento voltammetrico di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$

In questa sezione si esaminano invece i complessi ternari di rame, $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ che si formano in presenza di ioni alogenuri. Anche in questo caso la preparazione avviene *in situ* a partire da $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M, legante amminico alla stessa concentrazione e con l'aggiunta degli ioni alogenuri tramite Et_4NCl e Et_4NBr . Il comportamento voltammetrico dei diversi complessi ternari è simile fra loro, quindi si discuterà a titolo di esempio soltanto il caso dei complessi con Me_6TREN .

L'effetto dell'aggiunta di ioni Cl^- sul comportamento voltammetrico del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ è mostrato in figura (4.7). La presenza di Cl^- modifica drasticamente il responso voltammetrico del sistema $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ (1:1): scompaiono entrambi i picchi del sistema di partenza mentre compare una nuova coppia reversibile di picchi. È evidente che in presenza di ioni cloruri si forma una sola specie di $\text{Cu}(\text{II})$ che sostituisce i complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$.

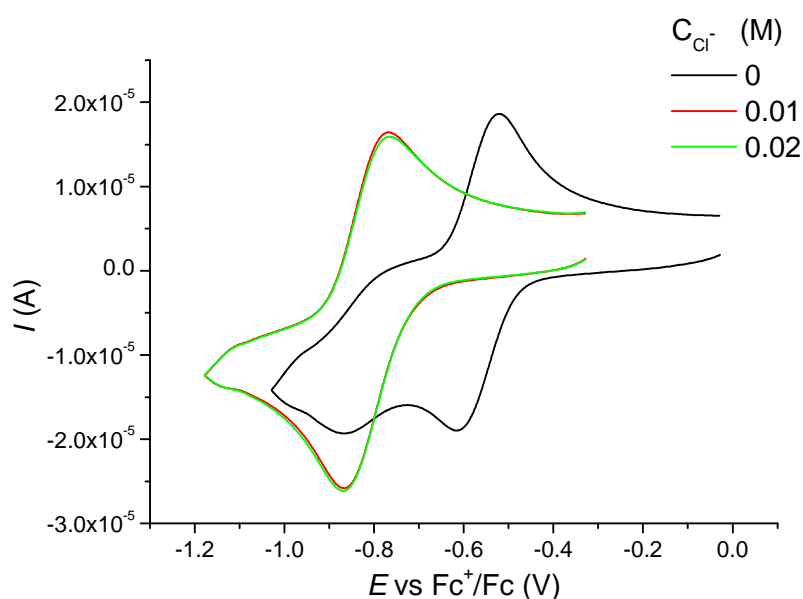
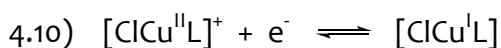


Figura 4.7. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + Me_6TREN 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NCl .

Il nuovo picco di riduzione può essere assegnato alla riduzione del complesso $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ secondo la reazione:



È da notare che il potenziale di riduzione del nuovo complesso è significativamente più negativo rispetto alla riduzione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$, segno di una maggior stabilità del complesso ternario. Inoltre dall'intensità dei picchi si deduce che la formazione del complesso ternario è quantitativa, in quanto basta una quantità stechiometrica di Cl^- per arrivare ad un segnale stabile.

Il complesso ternario $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ dà un andamento molto simile al complesso clorurato (fig. 4.8). Tuttavia, dalle intensità dei picchi, si nota che un equivalente di bromuro non è sufficiente per formare quantitativamente il complesso ternario, ma si deve arrivare almeno ad una concentrazione di Br^- doppia rispetto a quella di $\text{Cu}(\text{II})$. Questa evidenza implica che la formazione del complesso bromurato è meno favorita rispetto a quello clorurato, evidenza supportata anche dal fatto che il potenziale di riduzione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ è più positivo rispetto al potenziale di $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.

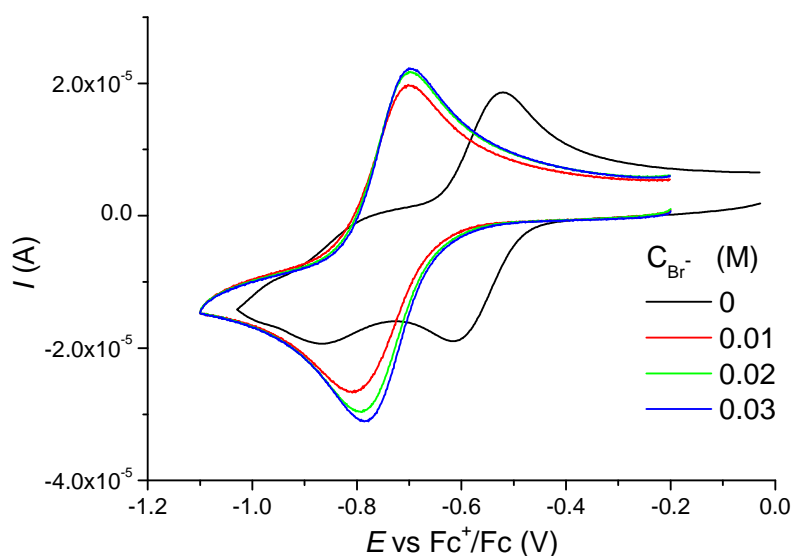
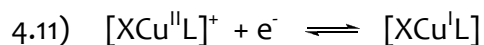


Figura 4.8. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + Me_6TREN 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NBr .

Le figure (4.9-4.12) riportano voltammogrammi ciclici dei complessi di $\text{Cu}(\text{II})$ con i leganti TPMA e PMDETA, registrati in assenza e presenza di ioni alogenuri. L'effetto degli ioni X^- sui responsi voltammetrici è simile a quello descritto per $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$: in tutti i casi l'aggiunta di X^- provoca la scomparsa di tutti i picchi del sistema $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{L}$ e la comparsa di un solo picco reversibile, imputabile alla riduzione di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ (eq. 4.11), a potenziali più negativi rispetto al picco di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Si nota che in generale è sufficiente una quantità stechiometrica di Cl^- per la formazione quantitativa dei complessi $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$, mentre la conversione quantitativa dei complessi binari di $\text{Cu}(\text{II})$ in $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ richiede un leggero eccesso di Br^- rispetto a $\text{Cu}(\text{II})$.



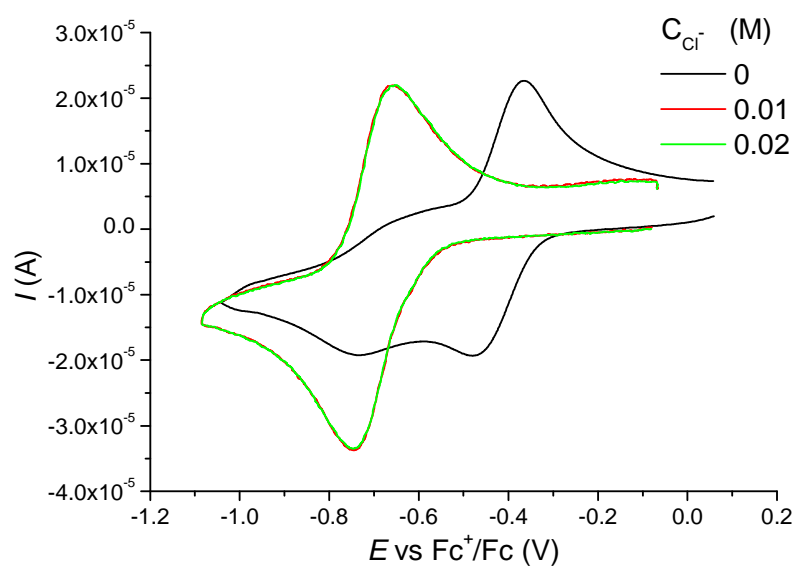


Figura 4.9. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + TPMA 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NCl .

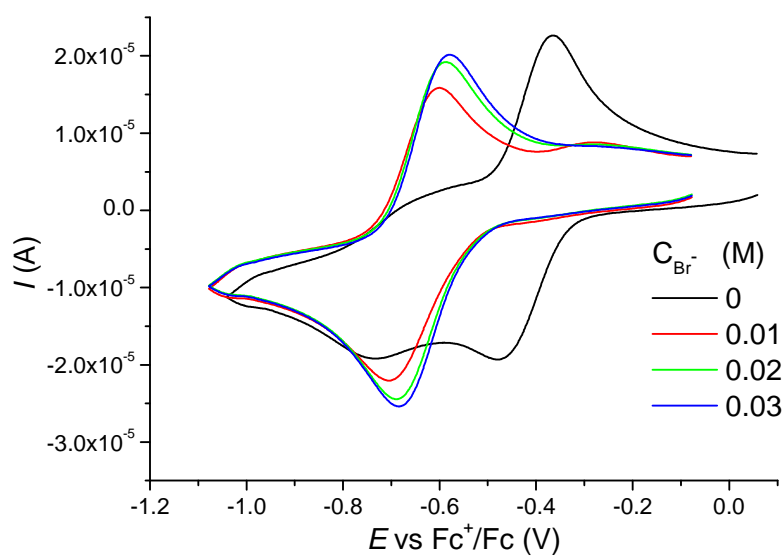


Figura 4.10. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + TPMA 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NBr .

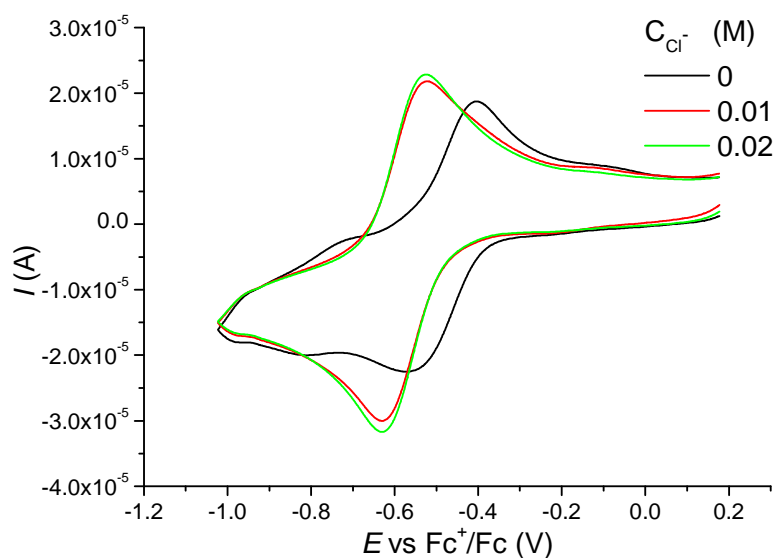


Figura 4.11. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + PMDETA 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NCl .

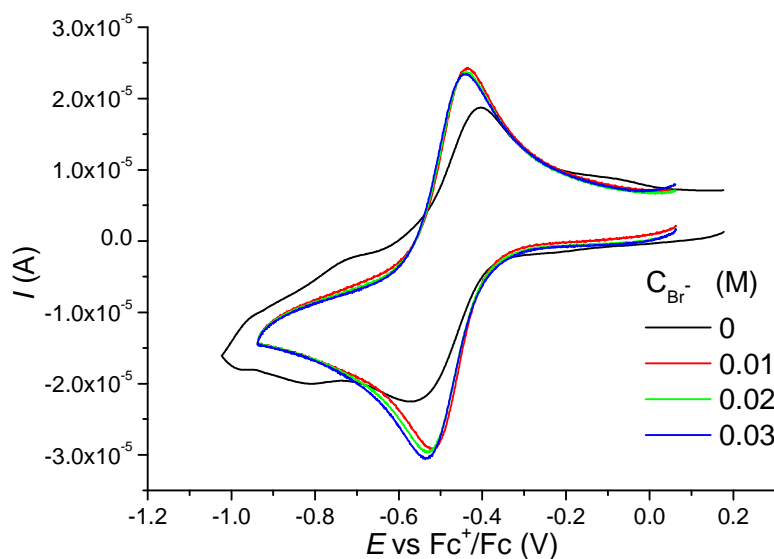


Figura 4.12. Voltammogrammi ciclici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 0.01 M + PMDETA 0.01 M, registrati a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C , in assenza e in presenza di Et_4NBr .

Il comportamento voltammetrico reversibile dei complessi di Cu(II), sia binari che ternari, permette di utilizzare la voltammetria ciclica per stimare il potenziale standard di riduzione, E^\ominus . Infatti, la semi-somma dei potenziali di picco anodico e catodico, $(E_{pc} + E_{pa})/2$, fornisce $E_{1/2}$ che è legato al potenziale standard secondo l'equazione (4.12).

$$4.12) \quad E_{1/2} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}$$

dove D e γ sono i coefficienti di diffusione e i coefficienti di attività della specie ridotta (R) e ossidata (O). Assumendo che $(D_R/D_O)^{1/2} \approx 1$, la misura di $E_{1/2}$ dà il potenziale formale $E^{\ominus'}$ che può essere approssimato al potenziale standard. I risultati sono riassunti in tabella (4.1). I valori di $E^{\ominus'}$ riportati sono stati calcolati come media di valori misurati in diversi esperimenti a varie velocità di scansione del potenziale.

Tabella 4.1. Proprietà redox dei complessi di rame in [BMIm][OTf] a 50 °C.

	Complesso	$10^8 D \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$10^3 k^\ominus \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	$E^{\ominus'} \text{ (V vs Fc}^+/\text{Fc)}$	$\frac{K_X^I}{K_X^{II}}$
1	$[\text{Cu}^{II}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$	4.63	1.0	-0.57	-
2	$[\text{ClCu}^{II}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$	12.9	1.3	-0.82	1.26×10^{-4}
3	$[\text{BrCu}^{II}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$	10.2	0.88	-0.76	1.09×10^{-3}
4	$[\text{Cu}^{II}\text{PMDETA}]^{2+}$	5.8	0.18	-0.48	-
5	$[\text{ClCu}^{II}\text{PMDETA}]^+$	10.9	1.1	-0.58	2.76×10^{-2}
6	$[\text{BrCu}^{II}\text{PMDETA}]^+$	10.8	1.8	-0.48	1.0
7	$[\text{Cu}^{II}\text{TPMA}]^{2+}$	4.5	0.44	-0.42	-
8	$[\text{ClCu}^{II}\text{TPMA}]^+$	15.0	1.8	-0.71	3.0×10^{-5}
9	$[\text{BrCu}^{II}\text{TPMA}]^+$	10.7	0.94	-0.66	1.81×10^{-4}

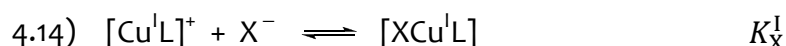
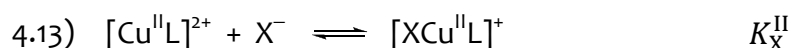
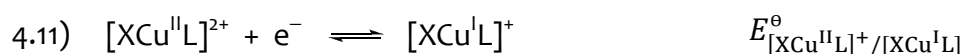
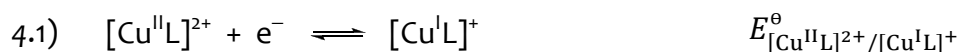
Dai dati in tabella (4.1) emerge come il complesso $[\text{Cu}^I\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ sia il miglior riducente tra i tre analizzati (il suo potenziale di riduzione è il minore tra quelli dei tre $[\text{Cu}^I\text{L}]^+$). Il maggior potere riducente di $[\text{Cu}^I\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ che lo rende il catalizzatore con maggiore attività è una caratteristica tipica di questo catalizzatore in tutti i solventi finora analizzati.

Il comportamento di $[\text{Cu}^{II}\text{TPMA}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{II}\text{PMDETA}]^{2+}$ è invece anomalo in questo liquido ionico. La coppia $[\text{Cu}^{II}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^I\text{TPMA}]^+$ ha un potenziale di ridu-

ne maggiore della coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{PMDETA}]^+$, mentre negli altri solventi è tipicamente osservato il contrario.

Tutti i complessi ternari $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ hanno potenziali standard di riduzione più negativi rispetto ai corrispondenti complessi binari $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Questo spostamento catodico di E^\ominus è legato alle relative costanti di stabilità dei complessi ternari di Cu(II) e Cu(I) che formano la coppia redox (eq. 4.11). In questo caso il comportamento dei complessi coincide con quello osservato nei solvente molecolari con E^\ominus che diminuisce nell'ordine $\text{PMDETA} > \text{TPMA} > \text{Me}_6\text{TREN}$.

Consideriamo di seguito gli equilibri ossidoriduttivi e di complessamento coinvolti nei sistemi catalitici ternari $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.



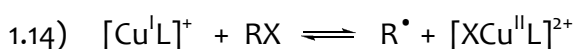
Combinando le equazioni (4.1), (4.11), (4.13) e (4.14) si ottiene la seguente espressione per il potenziale standard della coppia $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$:

$$4.15) \quad E_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]}^\ominus = E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_X^{\text{I}}}{K_X^{\text{II}}}$$

La conoscenza dei potenziali standard di riduzione delle specie coinvolte permette quindi di conoscere il rapporto tra le costanti di associazione dei complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ con gli ioni alogenuri ($K_X^{\text{I}}/K_X^{\text{II}}$). I valori determinati tramite l'equazione (4.15) sono inclusi in tabella (4.1). Questi dati, pur non essendo di utilità immediata, possono essere utilizzati per calcolare il valore di una costante, K_X^{II} o K_X^{I} , una volta determinata l'altra tramite una differente tecnica (per esempio, tramite titolazione spettrofotometrica). I valori di $K_X^{\text{I}}/K_X^{\text{II}}$ in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ sono sempre molto minori di 1: l'affinità degli alogenuri per $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ è circa tre ordini di grandezza superiore che per $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$. I valori sono in genere simili a quelli ottenuti nei comuni solventi organici, come acetonitrile. La maggiore stabilità di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ riflette la maggiore tendenza dei complessi di Cu(II) analizzati alla pentacoordinazione.

In conclusione di questo studio voltammetrico sul comportamento dei catalizzatori ATRP in liquido ionico, si riportano alcune considerazioni sulle possibili conseguenze di quanto osservato durante una reazione di polimerizzazione controllata.

La maggiore differenza rispetto a quanto riscontrato nei solventi tradizionalmente usati in ATRP è la presenza in soluzione della specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n]^{2+}$. Tuttavia, si deve tenere conto che all'instaurarsi dell'equilibrio ATRP (eq. 1.14), è sempre presente in soluzione almeno un equivalente di alogenuro rispetto alla quantità di $\text{Cu}(\text{II})$.



Come si può notare dalle figure (4.7-4.12), è sufficiente una quantità stechiometrica di X^- per la formazione quantitativa (o quasi) del complesso $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Si può quindi ragionevolmente supporre che la reazione di disattivazione ATRP, a carico della specie $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$, sia preservata.

La reazione di attivazione ATRP è invece a carico di $\text{Cu}(\text{I})$; il complesso attivo in questo caso è $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$.⁶² Si può osservare nelle figure (4.2-4.4) che la specie stabile in questo liquido ionico è proprio $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, anche variando la quantità (da 1 a 2.5 equivalenti) o il tipo di legante (TPMA, Me_6TREN , PMDETA). Un'eventuale presenza di alogenuri in eccesso nell'ambiente di reazione, provocherebbe la formazione del complesso ternario $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$ a scapito di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, rallentando la reazione di attivazione. Si ritiene che la specie ternaria sia meno attiva o del tutto inattiva nei confronti dell'attivazione ATRP.

4.3 Determinazione del coefficiente di diffusione

Il coefficiente di diffusione, D , dei complessi di $\text{Cu}(\text{II})$ analizzati è stato calcolato utilizzando, come nel caso del calcolo dell'area dell'elettrodo, l'equazione di Randles-Sevcik:

$$4.16) \quad |I_p| = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2}$$

dove A è l'area dell'elettrodo GC, determinata precedentemente (Capitolo 2), C^* è la concentrazione del complesso in soluzione e n è il numero di elettroni scam-

biati nella reazione di trasferimento elettronico. Per ciascun complesso è stata registrata una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione, come quelle illustrate in figura (4.3), e si è plottato I_{pc} contro $v^{1/2}$. I plot danno andamenti lineari e quindi i coefficienti di diffusione sono stati calcolati secondo l'equazione (4.17), utilizzando le pendenze $\partial I_{pc}/\partial v^{1/2}$ ricavate mediante regressione lineare dei dati.

$$4.17) \quad D = \frac{RT (\partial I_{pc}/\partial v^{1/2})^{1/2}}{nF (0.4463nFAC^*)^2}$$

I valori di D calcolati per tutti i complessi sono riassunti nella tabella (4.1). I valori riportati per ogni complesso sono stati ottenuti come media dei valori misurati in diversi esperimenti. A titolo dimostrativo, di seguito, nelle tabelle (4.2-4.4) e figure (4.13-4.15) si riporta un esempio di dati ottenuti, e successivamente un plot di I_{pc} vs $v^{1/2}$ con regressione lineare per ogni complesso analizzato.

I coefficienti di diffusione determinati per le specie binarie sono probabilmente sottostimati a causa della formazione della specie $[Cu^{II}L_n]^{2+}$, che abbassa le concentrazioni reali del complesso $[Cu^{II}L]^{2+}$ in soluzione, risultando in correnti di picco più basse e di conseguenza (eq. 4.16) in coefficienti minori.

Tabella 4.2. Dati voltammetrici per la riduzione di $[Cu^{II}Me_6TREN]^{2+}$, $[ClCu^{II}Me_6TREN]^+$ e $[BrCu^{II}Me_6TREN]^+$ in $[BMIm][OTf]$ a 50 °C.

	$[Cu^{II}Me_6TREN]^{2+}$		$[ClCu^{II}Me_6TREN]^+$		$[BrCu^{II}Me_6TREN]^+$	
$v (V s^{-1})$	$-I_{pc} (\mu A)$	$\Delta E_p (V)$	$-I_{pc} (\mu A)$	$\Delta E_p (V)$	$-I_{pc} (\mu A)$	$\Delta E_p (V)$
0.01	-	-	-	-	6.96	0.106
0.02	5.55	0.068	-	-	10.0	0.105
0.03	6.80	0.069	13.4	0.084	12.2	0.106
0.05	8.90	0.071	17.3	0.085	16.0	0.106
0.07	10.3	0.074	-	-	-	-
0.1	12.2	0.079	27.1	0.086	21.6	0.119
0.15	-	-	31.0	0.089	-	-
0.2	16.8	0.085	36.2	0.091	29.8	0.135
0.3	19.2	0.091	44.0	0.097	36.1	0.142
0.5	23.8	0.099	56.5	0.104	44.6	0.156
0.7	28.1	0.101	-	-	-	-
1	32.3	0.110	-	-	58.4	0.182
2	-	-	-	-	78.2	0.208

Tabella 4.3. Dati voltammetrici per la riduzione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$, $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C.

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$			$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$			$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$	
$v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$	$-I_{\text{pc}} \text{ (}\mu\text{A)}$	$\Delta E_{\text{p}} \text{ (V)}$	$v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$	$-I_{\text{pc}} \text{ (}\mu\text{A)}$	$\Delta E_{\text{p}} \text{ (V)}$	$-I_{\text{pc}} \text{ (}\mu\text{A)}$	$\Delta E_{\text{p}} \text{ (V)}$
0.02	6.09	0.076	0.05	18.6	0.082	14.1	0.091
0.03	7.53	0.079	0.07	21.8	0.083	16.9	0.092
0.04	8.59	0.082	0.1	26.3	0.086	20.0	0.097
0.05	9.43	0.083	0.15	30.9	0.090	20.1	0.096
0.06	10.3	0.088	0.2	35.0	0.091	24.4	0.100
0.07	11.0	0.090	0.3	42.1	0.097	33.2	0.111
0.08	11.7	0.091	0.4	47.4	0.100	37.4	0.116
0.09	11.9	0.092	0.5	51.3	0.106	41.4	0.120
0.1	12.6	0.098	0.7	59.5	0.112	49.4	0.129
0.2	16.8	0.110	1	68.5	0.115	55.7	0.136
0.25	19.2	0.120	1.5	81.9	0.125	66.1	0.152
0.3	20.9	0.125	2	91.0	0.131	76.1	0.156
0.35	22.1	0.131	2.5	100	0.141	81.9	0.162
0.4	23.1	0.133	3	109	0.141	88.6	0.171
-	-	-	3.5	115	0.151	93.6	0.176
-	-	-	4	121	0.155	98.0	0.188

Dai valori di coefficiente di diffusione riportati in tabella (4.1) si nota che:

- i) I coefficienti di diffusione dei complessi ternari $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ sono almeno due volte più grandi di quelli dei complessi binari $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$. Questo andamento è giustificabile per il fatto che il complesso binario ha un maggiore rapporto carica/raggio e sarà quindi solvatato da un maggior numero di molecole. Il suo volume idrodinamico è quindi significativamente maggiore di quello dei complessi ternari.
- ii) In generale, tutti i D sono uno o due ordini di grandezza inferiori ai coefficienti misurati in acqua o in solventi organici come CH_3CN e DMSO . Questi dati sono giustificati dalla grande viscosità di $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ (28.14 mPa s a 50°C) rispetto a quella degli altri solventi comunemente usati in ATRP (ad esempio, per acetonitrile a 25°C, 0.343 mPa s).⁷³

Tabella 4.4. Dati voltammetrici per la riduzione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}$, $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^+$ in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C.

	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}$		$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^+$		$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^+$	
ν (V s^{-1})	$-I_{\text{pc}}$ (μA)	ΔE_{p} (V)	$-I_{\text{pc}}$ (μA)	ΔE_{p} (V)	$-I_{\text{pc}}$ (μA)	ΔE_{p} (V)
0.02	6.81	0.096	8.74	0.078	8.66	0.071
0.03	8.10	0.098	10.7	0.079	10.7	0.071
0.04	8.29	0.101	12.5	0.079	11.9	0.072
0.05	9.00	0.109	13.8	0.083	13.9	0.073
0.06	9.90	0.115	-	-	15.3	0.074
0.07	10.4	0.120	16.3	0.087	17.0	0.074
0.08	11.2	0.126	17.9	0.089	17.8	0.075
0.09	11.8	0.127	18.5	0.090	18.8	0.075
0.1	12.4	0.129	19.1	0.092	19.6	0.076
0.2	18.7	0.162	26.5	0.098	27.2	0.081
0.3	21.3	0.169	34.3	0.106	35.1	0.087
0.4	21.5	0.182	39.0	0.109	38.8	0.089
0.5	26.1	0.193	43.9	0.111	42.6	0.091
0.6	26.9	0.205	47.9	0.116	47.1	0.092
0.7	28.6	0.214	50.8	0.121	50.4	0.095
0.8	32.1	0.221	51.3	0.122	53.1	0.099
0.9	34.5	0.225	-	-	57.7	0.101
1	34.6	0.228	60.7	0.126	58.5	0.104

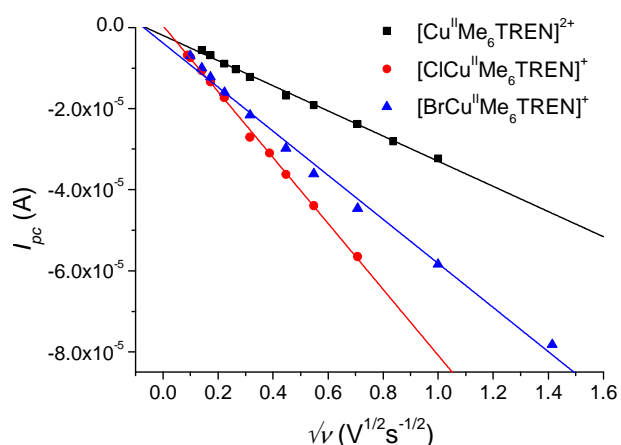


Figura 4.13. Andamento di I_{pc} vs $\nu^{1/2}$ e regressione lineare dei dati per i complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$, $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$; dati misurati in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C su GC; $C_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}} = 0.01$ M.

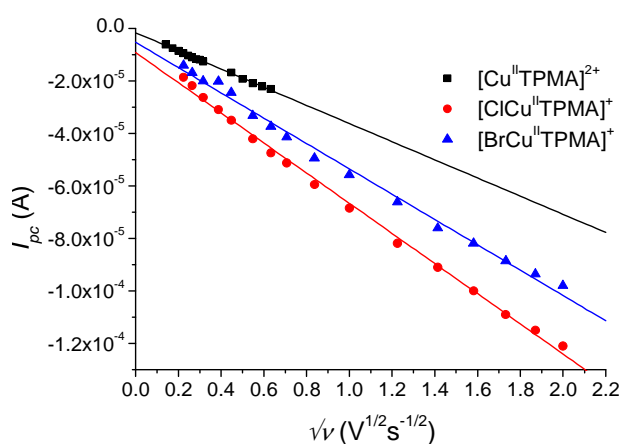


Figura 4.14. Andamento di I_{pc} vs $v^{1/2}$ e regressione lineare dei dati per i complessi $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$, $[ClCu^{II}TPMA]^+$ e $[BrCu^{II}TPMA]^+$; dati misurati in $[BMIm][OTf]$ a 50 °C su GC; $C_{[Cu^{II}L]^{2+}} = 0.01$ M.

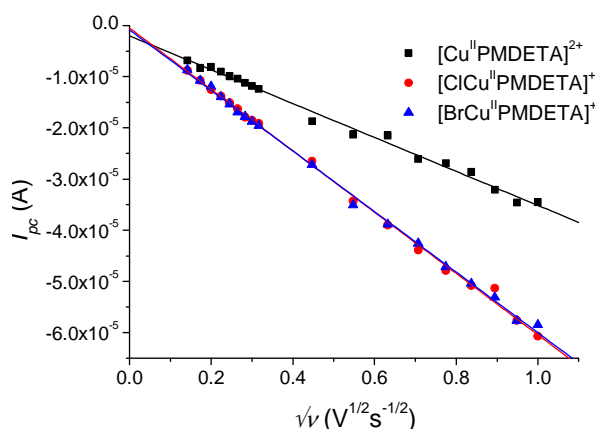


Figura 4.15. Andamento di I_{pc} vs $v^{1/2}$ e regressione lineare dei dati per i complessi $[Cu^{II}PMDETA]^{2+}$, $[ClCu^{II}PMDETA]^+$ e $[BrCu^{II}PMDETA]^+$; dati misurati in $[BMIm][OTf]$ a 50 °C su GC; $C_{[Cu^{II}L]^{2+}} = 0.01$ M.

4.4 Determinazione della costante standard di trasferimento elettronico

La costante standard del trasferimento elettronico, k^0 , associata alle reazioni (4.1) e (4.11), è un parametro che fornisce una misura della velocità intrinseca del

processo redox all'elettrodo, ed è pari alla costante di velocità del TE in corrispondenza del potenziale standard della coppia redox.

Nel caso di un sistema redox quasi-reversibile è possibile determinare k^0 mediante voltammetria ciclica. In queste condizioni infatti, la forma dei picchi e quindi i parametri che la caratterizzano dipendono dal coefficiente di trasferimento, α , e da un parametro cinetico definito come:⁷⁴

$$4.18) \quad \Lambda = \frac{k^0}{[D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha (nF/RT)v]^{1/2}}$$

La separazione tra i picchi $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, che aumenta con la velocità di scansione v , dipende dal seguente parametro:

$$4.19) \quad \Psi = \frac{(D_O/D_R)^{\alpha/2} k^0}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}}$$

che, assumendo $D_O = D_R$, può essere semplificato a:

$$4.20) \quad \Psi = \frac{k^0}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}}$$

In letteratura sono riportati una serie di valori di ΔE_p in funzione di Ψ , ottenuti da voltammogrammi teorici.⁷⁵ Riportando questi dati in grafico si ottiene una curva di lavoro che può essere utilizzata per determinare k^0 mediante fitting di dati sperimentali di ΔE_p ottenuti da voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione del potenziale.

L'operazione di fitting è stata eseguita ricavando un'equazione che descriva i dati teorici. Per ottenere tale equazione i dati teorici sono stati fittati su un polinomio di quinto grado che ne descrive molto bene l'andamento (fig. 4.16).

È stata ottenuta la seguente equazione polinomiale:

$$4.21) \quad y = 0.0411 x^5 - 8.63143 \cdot 10^{-4} x^4 - 0.02649 x^3 + 0.05387 x^2 - 0.0527 x + 0.08391$$

in cui $y = \Delta E_p$ in V e $x = \log \Psi$. Per determinare k^0 si registrava una serie di voltammogrammi ciclici per il complesso di Cu(II), e da questi si otteneva una serie di valori di ΔE_p in funzione della velocità di scansione del potenziale, v , e per ogni valore di v si calcolava il parametro Ψ' , definito come:

$$4.22) \quad \Psi' = \frac{\Psi}{k^0} = \frac{1}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}}$$

che passando ai logaritmi diventa

$$4.23) \log \Psi' = \log \Psi - \log k^0 = \log \left\{ \frac{1}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}} \right\}$$

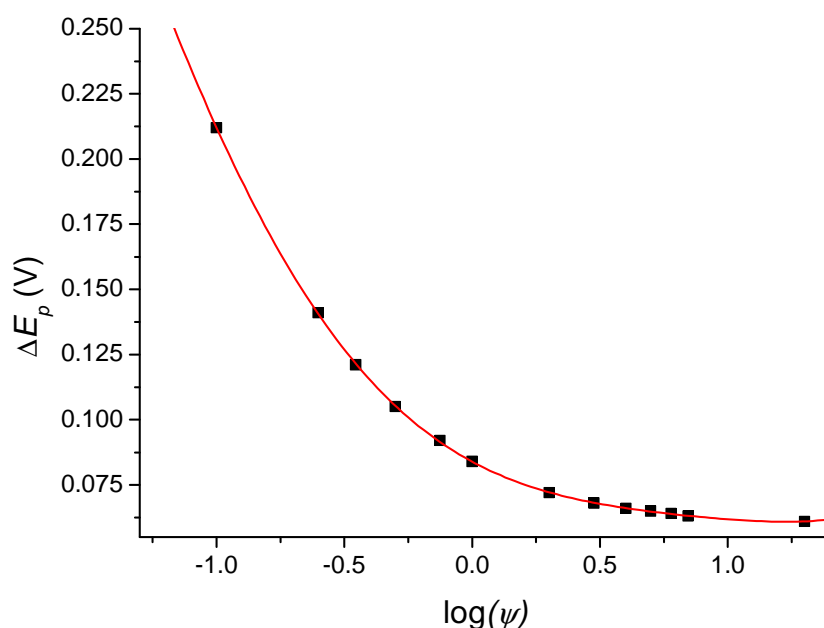


Figura 4.16. Fitting dei dati teorici con un polinomio di quinto grado.

Facendo una regressione non lineare, basata sull'equazione (4.21), dei dati sperimentali di ΔE_p contro $\log \Psi'$, si ricava $\log k^0$ come parametro di fitting. Nella regressione si imposta una variabile indipendente $x = \log \Psi' + P$ e viene richiesto di operare un fitting ottimizzando la costante $P = \log k^0$. Esempi di fitting dei dati sperimentali sulla curva di lavoro sono riportati nelle figure (4.17-4.19), mentre i valori di k^0 ottenuti sono riportati in tabella (4.1), come valori medi di tutti gli esperimenti effettuati.

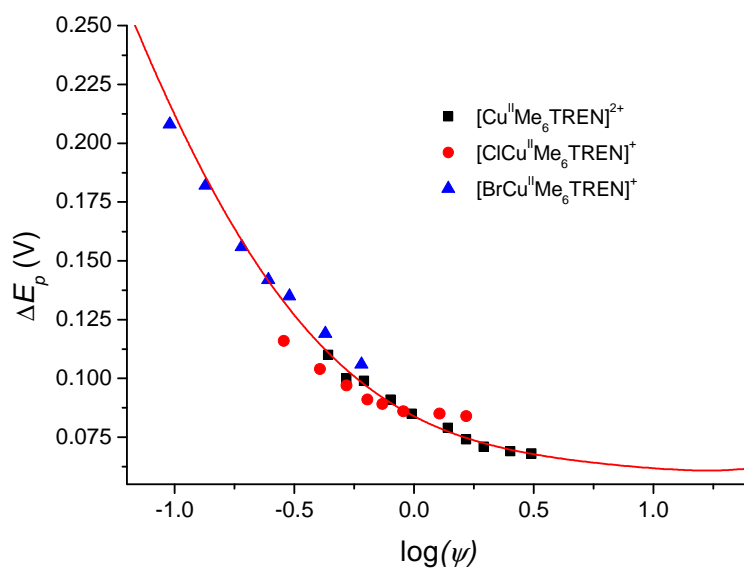


Figura 4.17. Fitting dei dati sperimentali (simboli) di ΔE_p vs $\log\Psi$ con la curva teorica (linea) per la determinazione di k° dei complessi di Cu(II) con Me₆TREN e X⁻; dati ottenuti in [BMIm][OTf] a 50 °C su GC.

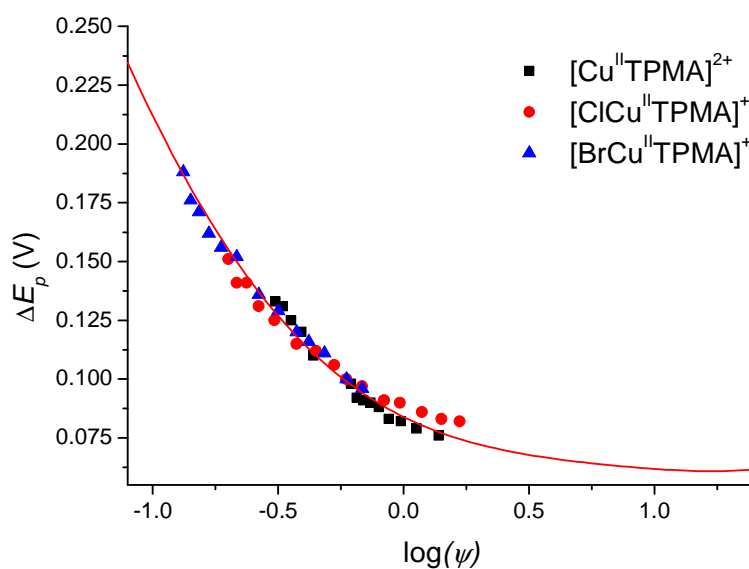


Figura 4.18. Fitting dei dati sperimentali (simboli) di ΔE_p vs $\log\Psi$ con la curva teorica (linea) per la determinazione di k° dei complessi di Cu(II) con TPMA e X⁻; dati ottenuti in [BMIm][OTf] a 50 °C su GC.

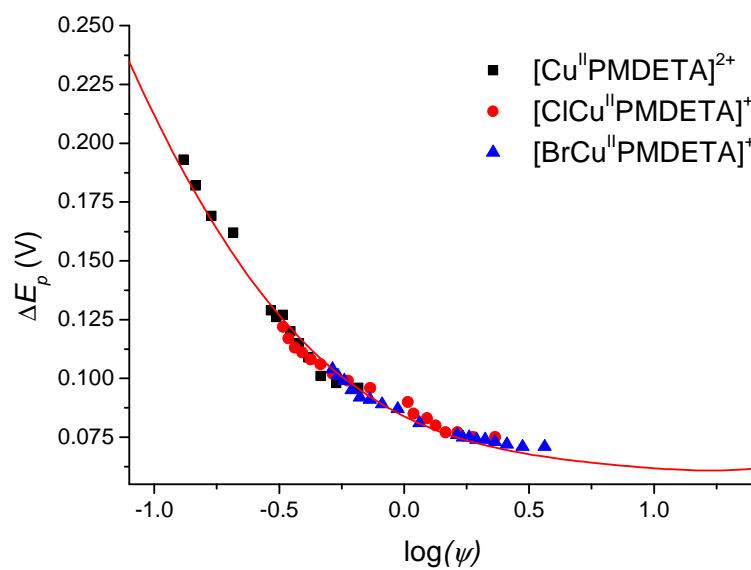
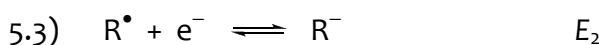
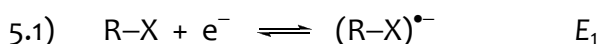


Figura 4.19. Fitting dei dati sperimentali (simboli) di ΔE_p vs $\log\Psi$ con la curva teorica (linea) per la determinazione di k° dei complessi di Cu(II) con PMDETA e X^- ; dati ottenuti in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50 °C su GC.

5 Analisi elettrochimica degli alogenuri alchilici (iniziatori)

5.1 Introduzione

La riduzione elettrochimica degli alogenuri organici, oggetto di numerose indagini da decenni, attira tuttora l'interesse di molti studiosi e appare sempre più promettente sul piano applicativo per lo sviluppo di elettrosintesi basate su tale processo. La riduzione di un alogenuro organico, RX, può dar luogo sia a reazioni caratteristiche della chimica dei radicali, sia a reazioni tipiche della chimica dei carbanioni, come si può facilmente comprendere dal seguente schema di reazione:

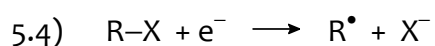


Il primo stadio consiste nel trasferimento di un elettrone a RX al potenziale E_1 , con la conseguente rottura del legame C–X e la formazione del radicale R^{\bullet} e dell'anione alogenuro X^- . Poi il radicale R^{\bullet} , attraverso il trasferimento di un secondo elettrone al potenziale E_2 , viene trasformato in carbanione.

Gli alogenuri hanno due possibili comportamenti, che dipendono dai valori di E_1 e E_2 e dal tempo di vita del radicale dopo la sua generazione sulla superficie dell'elettrodo. Nel caso in cui $E_2 > E_1$, il radicale R^{\bullet} viene ridotto velocemente a carbanione R^- al potenziale elettrodico E_1 di riduzione dell'alogenuro, implicando una chimica carbanionica. Il comportamento elettrochimico di molti alogenuri organici su elettrodi non catalitici come il *glassy carbon* dimostra che spesso $E_2 > E_1$ e il radicale R^{\bullet} non vive abbastanza per subire reazioni tipiche dei radicali.⁷⁶ In alcuni casi, specialmente su elettrodi catalitici come Ag,⁷⁷ si osserva che $E_2 < E_1$; questo implica che al potenziale E_1 , al quale si ha la riduzione di RX e la formazione di R^{\bullet} , non si ha invece ulteriore riduzione del radicale, poiché il suo potenziale di riduzione è più negativo di quello dell'alogenuro. Questi due possibili comportamenti degli alogenuri sono indotti dall'ordine di stabilità dei rispettivi radicali (i terziari sono i più stabili) e dei rispettivi carbanioni (i più stabili sono i primari),

dalla natura dei sostituenti in posizione α a C–X e infine dalle proprietà elettrocatalitiche del materiale elettrodico per la riduzione del legame carbonio-alogeno.

I meccanismi possibili per il trasferimento elettronico, TE, dissociativo ad RX sono due: il processo può avvenire con un meccanismo a stadi (*stepwise*) con formazione intermedia di un radicale anione (reazioni 5.1 e 5.2),⁷⁸ oppure può avvenire in modo concertato per cui il TE e la frammentazione della molecola in R^\bullet ed X^- avvengono in un unico stadio secondo la seguente reazione:^{79,80}



In un meccanismo a stadi la rottura del legame C–X nell'accettore di elettroni avviene in uno stadio successivo al TE primario: ciò comporta che il radicale anione sia un intermedio labile, il cui tempo di vita è maggiore del tempo di vibrazione del legame molecolare; esso risulta quindi una specie chimicamente definita e in alcuni casi rilevabile tramite tecniche spettroscopiche o elettrochimiche.^{81,82} Nel secondo tipo di meccanismo, invece, la rottura del legame C–X è concertata con il TE, che risulta lento.

In generale si è riscontrato che gli alogenuri aromatici seguono il meccanismo a stadi, grazie al fatto che posseggono degli orbitali π^* a basso livello di energia che possono inizialmente accomodare l'elettrone incipiente. La successiva rottura del legame C–X nel radicale anione viene considerato un TE dissociativo intramolecolare.⁸³ Nel caso degli alogenuri alchilici invece l'elettrone va a finire in un orbitale σ^* ad alto livello energetico per cui prevale il meccanismo concertato perché la formazione di due frammenti è termodinamicamente più favorevole rispetto al radicale anione.⁸⁴

Il tipo di alogeno ha un effetto molto forte sul potenziale di riduzione di RX, con il seguente ordine di facilità di riduzione: $I > Br > Cl$. Per tale motivo, nella riduzione degli alogenuri alchilici, specialmente bromuri e ioduri, si produce una miscela di prodotti: dimeri RR, alcani RH e olefine $R(-H)$.^{85,86} La distribuzione dei prodotti è fortemente influenzata da diversi fattori quali: il potenziale di elettrolisi (per le considerazioni sopra esposte), il materiale elettrodico, la natura del sistema solvente/elettrolita base (in particolar modo la presenza o meno di impurezze acide) e l'ingombro sterico intorno al legame C–X.

Nel caso dei cloruri, invece, la riduzione dell'alogenuro avviene a potenziali sensibilmente negativi per cui $E_2 > E_1$. In questo caso prevale la chimica carbanio-

nica da parte di R^- con formazione di RH come prodotto principale.

5.1 Considerazioni preliminari

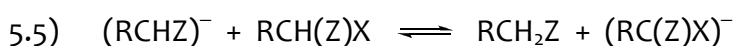
In questo lavoro di tesi si sono indagati alcuni fattori chimici ed elettrochimici che possono avere qualche incidenza sul meccanismo della ATRP.

In ATRP gli alogenuri alchilici sono tipicamente usati come iniziatori e i più frequentemente utilizzati sono alchil cloruri e alchil bromuri (più reattivi). Nell'indagine svolta in questo lavoro di tesi sono stati inclusi sei bromuri e quattro cloruri alchilici largamente utilizzati come iniziatori nei processi ATRP.

Le informazioni elettrochimiche riguardanti gli iniziatori sono fondamentali per sviluppare processi ATRP efficaci. Inoltre per ottenere i valori della costante di attivazione k_{att} (vedi Capitolo 6), serve avere informazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche riguardanti tutte le specie presenti nell'ambiente di reazione di un processo ATRP, in particolare il coefficiente di diffusione. Per le nostre indagini abbiamo scelto la seguente serie di alogenuri organici (fig. 1.1): bromoacetoni-trile (BrAn), etil bromoacetato (EtBrAc), 1-fenil-1-bromoetano (PEBr), benzil bromuro (BnBr), metil 2-bromopropionato (MBrP), etil 2-bromoisobutirrato (EtBrIB), 1-fenil-1-cloroetano (PECl), cloroacetoni-trile (ClAn), 2-cloropropionitrile (ClPn), metil 2-cloropropionato (MCIP).

Per ciascuno degli iniziatori è stata condotta un'analisi voltammetrica su GC, per ottenere informazioni riguardanti i potenziali di riduzione di tali alogenuri e il coefficiente di diffusione.

L'analisi degli alogenuri è stata condotta in presenza di acido acetico, perché la riduzione elettrochimica di sostanze organiche contenenti gruppi acidi è spesso complicata da processi di autoprotoneazione.^{87,88} Gli alogenuri scelti per questo lavoro di tesi presentano gruppi C-H sufficientemente acidi da protonare rapidamente lo stesso carbanione elettrogenato R^- secondo la reazione:



dove Z è un gruppo fortemente elettronattrattore come CN, CO₂Me, CPh, ecc. La presenza di Z rende infatti RCH(Z)X un acido più forte degli altri proton donatori, come l'acqua residua, l'elettrolita di supporto o il solvente stesso,

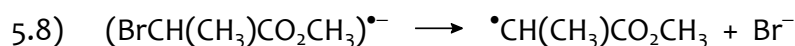
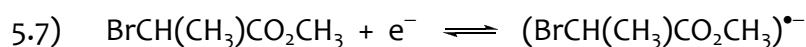
presenti nell'ambiente di reazione in solventi organici. Gli alogenuri analizzati sono comunque proton donatori molto più deboli dell'acido acetico, e quindi in presenza di $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ aggiunto la protonazione di R^- è a carico esclusivamente dell'acido acetico (reazione 5.6) e permette di ottenere analisi voltammetriche prive di complicazioni dovute alla presenza di reazioni secondarie.



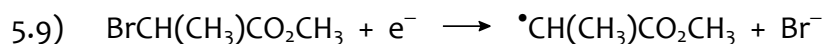
Di seguito si discuterà in generale dei bromuri e cloruri alchilici, prendendo come esempi caratteristici rispettivamente il metil 2-bromopropionato (MBrP) e il 2-cloropropionitrile, poiché all'interno di queste due categorie (cloruri e bromuri) il comportamento degli iniziatori analizzati è analogo.

5.2. Comportamento voltammetrico dei bromuri alchilici

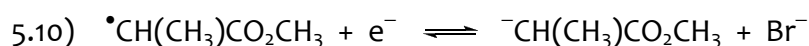
Il responso voltammetrico di metil 2-bromopropionato in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ è riportato in figura (5.1). Come si può notare si ha un singolo picco di riduzione irreversibile. L'assenza del picco di ritorno mostra una chimica irreversibile (prodotto di riduzione non stabile) e/o a una irreversibilità elettrochimica (trasferimento elettronico lento). Il processo globale, dove si ha la rottura del legame e la formazione del carbanione, è bielettronico. Come anticipato, il primo TE e la conseguente rottura del legame C-X possono seguire un meccanismo a stadi o concertato. Nel primo caso, la reazione procede come segue:



Alternativamente, il meccanismo può essere concertato:



A questo punto, il destino del radicale alchilico (prodotto dalle reazioni 5.8 o 5.9) è indipendente dai due meccanismi sopra descritti. Il suo potenziale di riduzione è maggiore di quello di RX ,⁸⁹ quindi R^\bullet si riduce molto velocemente al potenziale applicato: il secondo TE procede come segue:



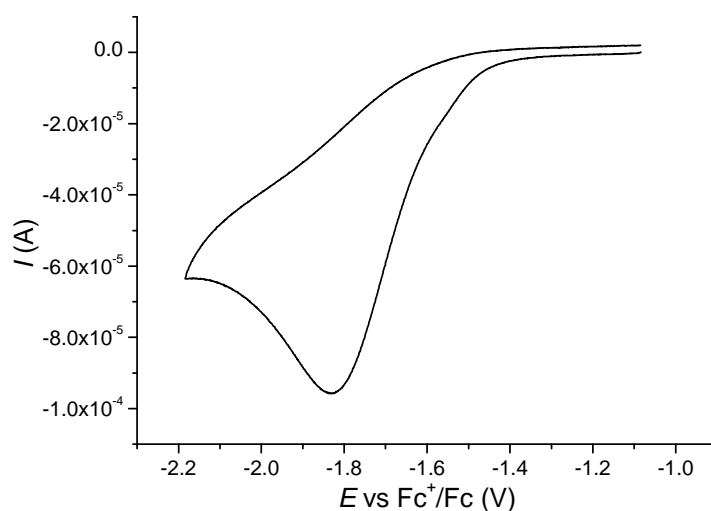


Figura 5.1. Voltammetria ciclica di metil 2-bromopropionato 0.01 M in [BMIm][OTf] a 50 °C, registrata su GC a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$.

In figura (5.2) sono riportati voltammogrammi ciclici di metil 2-bromopropionato 0.01 M in [BMIm][OTf] a 50 °C, ottenuti su GC a diverse velocità di scansione del potenziale. Si osserva che il picco si sposta a potenziali più negativi all'aumentare di ν e che l'irreversibilità permane anche a velocità alte. Questo comportamento è tipico della riduzione elettrochimica degli alogenuri alchilici che subiscono un TE dissociativo che porta alla formazione di due frammenti, radicale alchilico e ione alogenuro. I principali dati ricavati da questi voltammogrammi sono riassunti in tabella (5.1). Come si può notare il potenziale di picco si sposta a valori più negativi all'aumentare di ν , mentre la larghezza a metà picco $\Delta E_{p/2}$ rimane pressoché costante. Questi dati possono essere utilizzati per analizzare meglio il TE dissociativo e ricavare informazioni utili per discriminare tra i due possibili meccanismi del processo elettrodico.

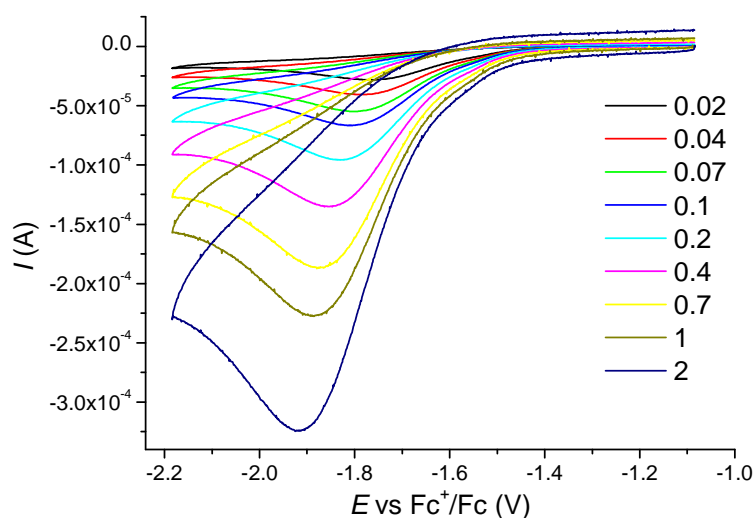


Figura 5.2. voltammogrammi ciclici di metil 2-bromopropionato 0.01 M in [BMIm][OTf] a 50 °C, registrati su GC a diverse velocità di scansione (valori di ν in Vs^{-1} indicati nella figura).

Determinazione del coefficiente di trasferimento, α . Per poter avere un'indicazione sul meccanismo di riduzione (concertato o a stadi), e per poter in seguito stabilire il coefficiente di diffusione, si è calcolato il coefficiente di trasferimento α . Quest'ultimo è un parametro fondamentale del TE e indica l'incidenza dell'energia libera di Gibbs della reazione, ΔG° , che può essere modulata dal potenziale elettrodico, sull'energia libera d'attivazione, ΔG^\ddagger . Il coefficiente di trasferimento può essere utilizzato per discriminare i due meccanismi del TE dissociativo. È stato dimostrato che gli alogenuri organici caratterizzati da valori di α molto più piccoli di 0.5 seguono un meccanismo concertato, mentre gli alogenuri che seguono un meccanismo a stadi sono spesso caratterizzati da $\alpha \geq 0.5$.⁹⁰

Il coefficiente di trasferimento può essere calcolato dalla dipendenza del potenziale di picco, E_p , da $\log \nu$, o dalla larghezza a metà altezza del picco, $\Delta E_{p/2}$, mediante le seguenti equazioni:

$$5.12) \quad \frac{\partial E_p}{\partial \log \nu} = -1.15 \frac{RT}{\alpha F}$$

$$5.13) \quad |E_{p/2} - E_p| = \frac{1.857 RT}{\alpha F}$$

in cui $E_{p/2}$ è il potenziale a metà picco, cioè il valore del potenziale corrispondente a metà della corrente di picco. Per determinare α si registra una serie di voltammogrammi per l'alogenuro alchilico a diverse velocità di scansione e si misurano i valori di E_p e $E_{p/2}$ per ogni velocità. Plottando E_p contro $\log v$ si ottiene una retta la cui pendenza, pari a $-1.15RT/\alpha F$, può essere facilmente usata per ricavare α . In alternativa si determina un valore di α da ogni voltammogramma usando la larghezza a metà picco secondo l'equazione (5.13).

Tabella 5.1. Dati voltammetrici ottenuti per la riduzione di metil 2-bromopropionato in [BMIm][OTf] su GC a 50 °C.

$v (V s^{-1})$	$E_{pc} (V)$	$E_{pc/2} (V)$	$-I_{pc} (\mu A)$	α^a
0.02	-1.784	-1.619	27.2	0.31
0.04	-1.803	-1.639	39.3	0.32
0.07	-1.817	-1.655	53.0	0.32
0.1	-1.826	-1.665	64.6	0.32
0.2	-1.846	-1.684	92.1	0.32
0.4	-1.871	-1.706	130	0.31
0.7	-1.889	-1.720	176	0.31
1	-1.904	-1.730	215	0.30
2	-1.933	-1.755	305	0.29

^aCalcolato da equazione 5.13.

I dati voltammetrici per la riduzione di metil 2-bromopropionato sono riassunti in tabella (5.1). Plottando E_p contro $\log v$ (fig. 5.3) si ottiene una retta con pendenza piuttosto negativa tipica di un TE irreversibile. Il valore di α ricavato dalla pendenza ($\partial E_p / \partial \log v = -0.079 V$) è 0.41, mentre i valori di α ricavati da $E_{p/2} - E_p$ secondo l'equazione (5.13) sono inclusi in tabella (5.1).

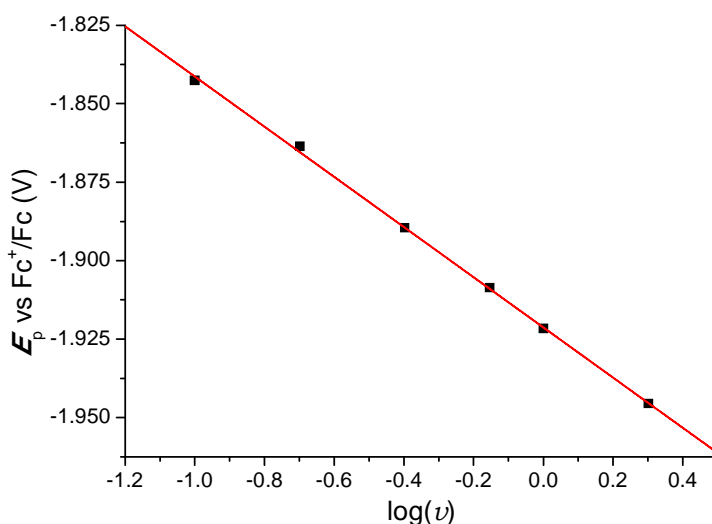


Figura 5.3. Riduzione di metil 2-bromopropionato 0.01 M in [BMIm][OTf] su GC a 50 °C; dipendenza di E_p dalla velocità di scansione del potenziale.

I valori di α calcolati, riportati in tabella (5.1), sono sensibilmente inferiori a 0.5, che indica un meccanismo concertato. Questo è in buon accordo con i dati di letteratura per altri alogenuri simili e per lo stesso composto in altri solventi,^{80,91} ed è inoltre coerente con i voltammogrammi ottenuti: il potenziale standard di riduzione dell'alogenuro è estremamente basso, a causa dell'elevata sovratensione che caratterizza i processi concertati. Meccanicisticamente, infatti, per avere un TE dissociativo concertato il legame R-X deve essere rotto contestualmente con il trasferimento elettronico. La rottura del legame quindi contribuisce alla barriera energetica del TE facendo aumentare drasticamente l'energia libera d'attivazione e quindi la sovratensione necessaria per osservare passaggio di corrente.

Il comportamento elettrochimico di tutti i bromuri indagati è simile a quello descritto per metil 2-bromopropionato. In voltammetria ciclica danno tutti un singolo picco irreversibile a potenziali molto negativi. I risultati dell'analisi voltammetrica per tutti i composti sono riassunti in tabella (5.2). Il potenziale di picco dipende dalla struttura dell'alogenuro alchilico e in particolare dal gruppo elettronattrattore attaccato in posizione α a C-X. In generale, a parità di sostituenti elettronattrattore, E_p diminuisce nell'ordine: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Per quanto riguarda l'effetto del sostituito si osserva il seguente ordine: $CN > CO_2Me > Ph$; il

bromoacetonitrile ha il potenziale meno negativo della serie, mentre il valore di E_p più negativo di tutti è quello del benzil bromuro.

Tabella 5.2. Dati voltammetrici degli alogenuri alchilici in BMIM a 50 °C su elettrodo di carbone vetroso.

	RX	$10^3 C (M)$	E_p^a	$10^7 D (cm^2/s)$	α^b	α^c	α_{medio}
1	EtBrAc	9.92	-1.84	5.4	0.40	0.32	0.36
2	MBrP	9.87	-1.81	7.0	0.41	0.31	0.36
3	EtBrIB	9.89	-1.79	4.7	0.38	0.30	0.34
4	BnBr	10.09	-1.94	4.9	0.26	0.32	0.29
5	PEBr	7.30	-1.86	4.3	0.23	0.30	0.27
6	BrAn	10.05	-1.66	12.1	0.27	0.32	0.30
7	ClAn	20.54	-2.26	12.8 ^d	0.24	0.31	0.28
8	CIPN	10.17	-2.30	8.9 ^d	0.23	0.32	0.28
9	PECl	9.80	-2.39	4.7 ^d	0.36	0.28	0.32
10	MCIP	10.09	-2.38	6.2 ^d	0.27	0.29	0.28

^aPotenziale di picco in V vs Fc^+/Fc misurato a $\nu = 0.2$ V/s.

^bCalcolato da $\partial E_p / \partial \log \nu = -1.15RT/\alpha F$

^cCalcolato da $E_p - E_{p/2} = 1.857RT/\alpha F$

^dValori stimati.

Determinazione dei coefficienti di diffusione dei bromuri alchilici. I coefficienti di diffusione, D , dei vari alogenuri sono stati ottenuti attraverso misure di voltammetria ciclica. Come abbiamo visto tutti gli alogenuri organici considerati si riducono con meccanismo di TE dissociativo concertato e quindi presentano un picco di riduzione bieletronico e irreversibile. La corrente di picco, i_p , per un processo elettrodico irreversibile è data da:⁵⁵

$$5.14) \quad |i_p| = 0.4958nFAC^*(\alpha F/RT)^{1/2}D^{1/2}\nu^{1/2}$$

in cui n è il numero di elettroni scambiati (nel nostro caso 2), A è l'area dell'elettrodo, C^* è la concentrazione di RX in soluzione e F è la costante di Faraday. Conoscendo A , C^* e α , determinato precedentemente, si può ricavare il valore di D da misure di i_p a varie velocità di scansione. I voltammogrammi di MBrP a varie velocità di scansione sono riportati in figura (5.2), mentre i valori di i_p misurati a diverse ν sono raccolti in tabella (5.1). Diagrammando i_p contro $\nu^{1/2}$ (fig. 5.4) si ottiene un andamento lineare come previsto dall'equazione (5.14). Mettendo la

pendenza della retta in equazione (5.14) si può calcolare D . I valori di D ottenuti per tutti i bromuri indagati sono riportati in tabella (5.2) (colonna 5). Come nel caso dei complessi di rame, i coefficienti di diffusione nel liquido ionico sono circa un ordine di grandezza inferiori ai valori misurati in solventi organici come acetonitrile e DMSO.⁹²

Questi bassi valori di D possono giustificare alcune evidenze sperimentali riscontrate nelle reazioni di polimerizzazione radicalica in liquidi ionici. È noto che in questi particolari solventi il rapporto tra velocità di propagazione e velocità di terminazione è relativamente alto.⁹³ La terminazione, una reazione che prevede l'incontro tra due radicali, è caratterizzata da una bassissima energia di attivazione e procede con velocità estremamente elevate, sostanzialmente limitate dalla diffusione delle specie coinvolte. È quindi verosimile che la drastica diminuzione di D riscontrata abbia principalmente effetto sulla velocità di terminazione, piuttosto che su quella di propagazione. L'effetto di questa proprietà dei liquidi ionici sull'ATRP è positivo: questa polimerizzazione radicalica controllata si basa proprio sulla soppressione della reazione di terminazione per garantire il controllo della crescita polimerica e per mantenere le catene in uno stato "vivente". Chiaramente una rallentata cinetica di terminazione può favorire questo processo.

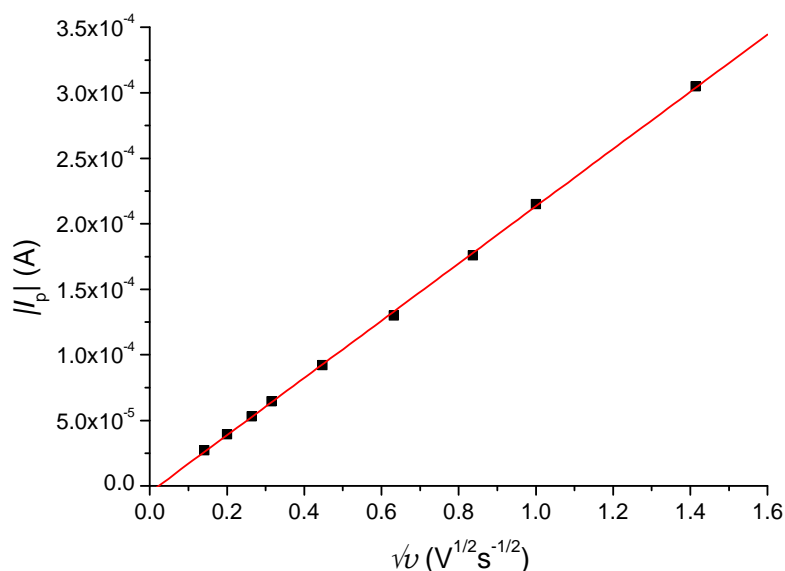


Figura 5.4. Dipendenza di I_p da $v^{1/2}$ per la riduzione di metil 2-bromopropionato 0.01 M in [BMIm][OTf], su GC a 50 °C.

In generale, il coefficiente di diffusione di una sostanza può essere correlato con la viscosità del mezzo, η , e con il raggio idrodinamico della sostanza, r , tramite l'equazione di Stokes-Einstein:

$$5.15) \quad D = \frac{k_b T}{6\eta\pi r}$$

dove k_b è la costante di Boltzmann. Il raggio molecolare r di RX può essere calcolato dal volume molare assumendo una geometria molecolare sferica:

$$5.16) \quad r = \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{1/3}$$

dove ρ è la densità, M è la massa molare e N_A è la costante di Avogadro. Quindi, da dati di densità e massa molare, si è determinato il raggio dei vari bromuri e i risultati sono riassunti in tabella (5.3). In figura (5.5) è riportato un plot di D contro $1/r$, dove si osserva una discreta correlazione tra i due parametri.

Tabella 5.3. Alcuni parametri fisici degli alogenuri alchilici indagati.

RX	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	r (nm)	$10^7 D$ (cm ² s ⁻¹)
BrAN	119.95	1.722	0.302	12.1
EtBrAc	167.00	1.506	0.353	5.4
PEBr	185.06	1.356	0.378	4.3
BnBr	171.03	1.438	0.361	4.9
MBrP	167.00	1.497	0.354	7.0
EtBrIB	195.05	1.329	0.388	4.7
PECl	140.61	1.06	0.375	4.7 ^a
ClAn	75.50	1.193	0.293	12.8 ^a
ClPn	89.52	1.012	0.327	8.9 ^a
MCIP	122.55	1.075	0.356	6.2 ^a

^aStimato utilizzando la correlazione tra D e $1/r$ dei bromuri

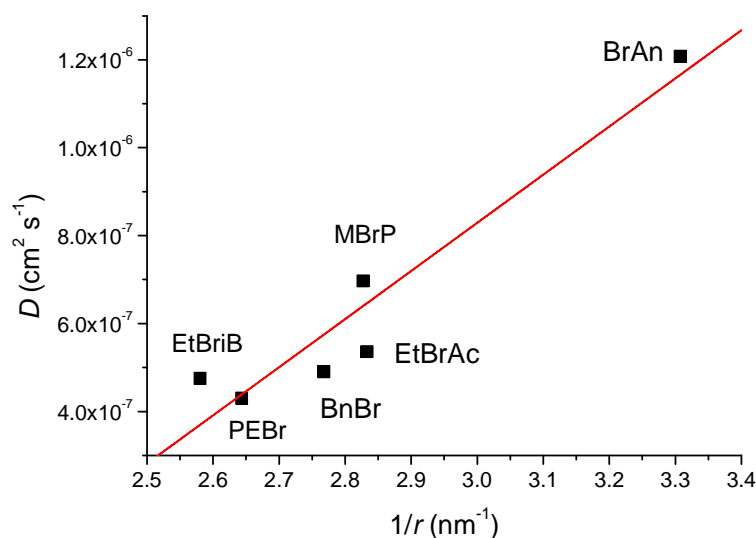


Figura 5.5. Dipendenza del coefficiente di diffusione di RBr in [BMIm][OTf] a 50 °C dal raggio molecolare.

5.3 Comportamento voltammetrico dei cloruri alchilici

Il comportamento voltammetrico dei cloruri alchilici dovrebbe essere simile a quello dei bromuri dato che anch'essi dovrebbero seguire un meccanismo di TE dissociativo concertato. Tuttavia durante le analisi sono sorti dei problemi di natura sperimentale.

Esaminando il comportamento di 2-cloropropionitrile (fig. 5.6b) si nota che il picco di riduzione è nella zona di scarica del solvente (in effetti non si osserva nessun picco), e questo rende praticamente impossibile un'analisi accurata. Per risolvere il problema è stata registrata una serie di voltammogrammi del sistema privo di RX a varie velocità di scansione. È stata poi registrata una seconda serie, con il sistema contenente il substrato, alle stesse velocità di scansione e finestra di potenziale dei bianchi. Si è quindi proceduto a una sottrazione dei bianchi ai voltammogrammi del substrato. Con questa operazione il comportamento voltammetrico dei cloruri alchilici viene messo in evidenza. Come si può notare in figura (5.6c) si osserva un singolo picco di riduzione irreversibile a potenziali molto negativi.

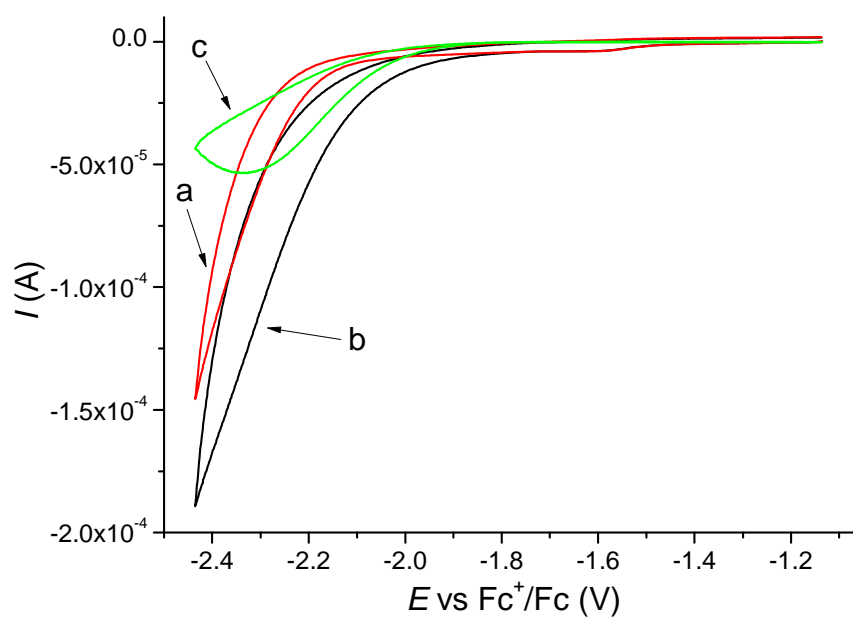


Figura 5.6. Voltammetria ciclica di 2-cloropropionitrile 0.01 M in [BMIm][OTf] a 50 °C, registrata su GC a $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$: (a) bianco, (b) CIPn, (c) curva b dopo sottrazione del bianco.

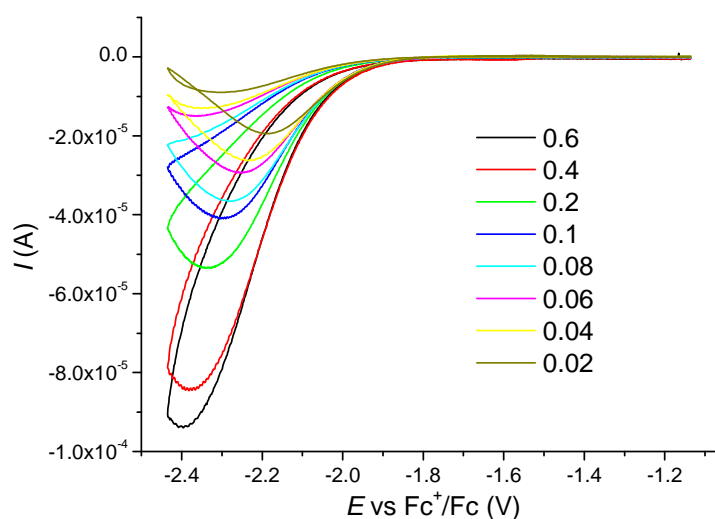


Figura 5.7. Voltammogrammi ciclici sottratti di metil 2-cloropropionitrile 0.01 M in [BMIm][OTf] a 50 °C, registrati su GC a diverse velocità di scansione (valori di ν in Vs^{-1} indicati nella figura).

In figura (5.7) sono riportati i voltammogrammi sottratti di ClPn a varie velocità di scansione. Si può notare che il picco si sposta a potenziali più negativi all'aumentare di ν e che l'irreversibilità permane a tutte le velocità. Analizzando i voltammogrammi sottratti, come descritto precedentemente per i bromuri, si possono determinare i parametri del TE dissociativo. Ciononostante, come si nota in figura (5.7), i valori della corrente di picco determinati dopo sottrazione del bianco non sono del tutto affidabili. Infatti diversi voltammogrammi hanno forme non convenzionali, con la corrente nella scansione di ritorno che in alcune zone è più bassa del previsto, e in altre più alta. Questo effetto è molto evidente alle basse velocità e in ogni caso la sua presenza, segno che il contributo del bianco non è del tutto riproducibile, ci porta a diffidare dei valori di corrente di picco. Questo impedisce un'accurata determinazione del coefficiente di diffusione. Fortunatamente la determinazione del coefficiente di trasferimento α sfrutta il potenziale di picco catodico (E_p), che non è particolarmente influenzato dalla sottrazione del bianco. È stato quindi possibile determinare i valori di α in modo analogo ai bromuri.

Tabella 5.4. Dati voltammetrici ottenuti per la riduzione di 2-cloropropionitrile in [BMIm][OTf] su GC a 50 °C.

ν (V s ⁻¹)	E_{pc} (V)	$E_{pc/2}$ (V)	α^a
0.01	-2.213	-2.076	0.38
0.02	-2.251	-2.110	0.37
0.04	-2.301	-2.146	0.34
0.06	-2.314	-2.160	0.33
0.08	-2.342	-2.176	0.31
0.1	-2.361	-2.192	0.31
0.2	-2.403	-2.214	0.27
0.4	-2.445	-2.252	0.27
0.6	-2.460	-2.267	0.27

^aCalcolato da equazione 5.13.

I dati ricavati dall'analisi dei voltammogrammi di ClPn sono riassunti in tabella (5.4), mentre il plot di E_p contro $\log \nu$ è riportato in figura (5.8). Come si vede dalla regressione, l'andamento è lineare con una pendenza molto negativa. Questo è tipico dei TE dissociativi associati agli alogenuri alchilici. I valori di α calcolati per tutti i cloruri analizzati sono riportati in tabella (5.2). Anche in questo caso i valori

di α sono decisamente minori di 0.5 confermando che il processo di riduzione segue un meccanismo concertato.

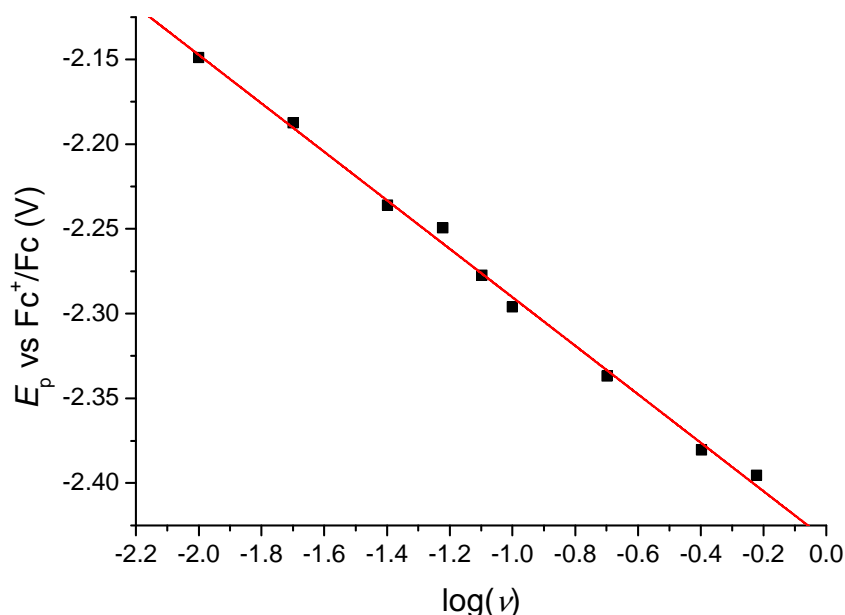


Figura 5.8. Riduzione di 2-cloropropionitrile in [BMIm][OTf] su GC a 50 °C; dipendenza di E_p dalla velocità di scansione del potenziale.

Data l'impossibilità di determinare valori affidabili del coefficiente di diffusione con il metodo descritto per i bromuri, si è utilizzato un metodo alternativo per avere una stima di D dei cloruri, che sfrutta la dipendenza del coefficiente di diffusione di RX dal proprio raggio idrodinamico. Considerando la similitudine fra le strutture degli iniziatori bromurati e clorurati, e la costanza di tutti i parametri coinvolti nell'equazione (5.15), è ragionevole utilizzare la dipendenza di D da r determinata per i bromuri per la stima di D dei cloruri. La regressione lineare di D contro $1/r$, mostrata in figura (5.5), dà la seguente equazione:

$$5.17) \quad D = 1.09 \times 10^{-6} / r - 2.46 \times 10^{-6}$$

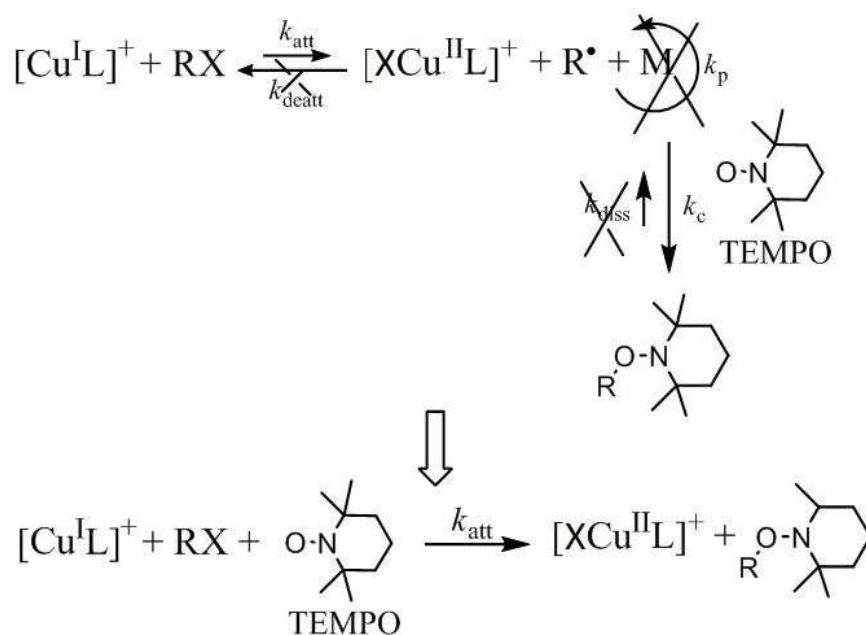
dove D è in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ed r è in nm. É quindi possibile stimare il coefficiente di diffusione dei cloruri alchilici calcolandone r (eq. 5.16) e utilizzando l'equazione (5.17).

6 Cinetica di attivazione di RX da parte di Cu(I)

6.1 Introduzione

Come è stato già indicato nell'introduzione, il meccanismo basilare di una ATRP coinvolge lo scambio reversibile tra due stati di ossidazione del complesso del metallo di transizione, tipicamente rame. La rottura omolitica del legame R-X dell'iniziatore ad opera di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ genera il radicale R^\bullet e il complesso $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ (k_{att}). Il radicale può propagare (k_{p}), subire una reazione di terminazione (k_{t}) o essere reversibilmente disattivato da $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ (k_{deatt}). In una ATRP, la presenza di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ è fondamentale per ridurre la concentrazione dei radicali attraverso il processo di deattivazione e perciò per controllare l'equilibrio tra la reazione di attivazione e deattivazione. In questa sezione, lo scopo è quello di determinare la costante di attivazione della reazione tra il catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e alcuni alogenuri alchilici (oggetto d'indagine nel precedente capitolo). Non è stato mai introdotto nell'ambiente di reazione il monomero.

Per poter studiare la cinetica di attivazione, è necessario assicurarsi che la reazione d'interesse sia il *rate-determining step* (rds) del processo e che sia irreversibile. Poiché $k_{\text{deatt}} \gg k_{\text{att}}$ (e quindi $K_{\text{ATRP}} \ll 1$), lo studio della reazione di attivazione è stato condotto in presenza di un catturatore di radicali, TEMPO, in largo eccesso rispetto a RX e/o catalizzatore come illustrato nello schema (6.1). La velocità della reazione di accoppiamento R^\bullet con TEMPO (k_{c}) è molto più grande rispetto alla velocità della reazione di deattivazione ($k_{\text{c}} > k_{\text{deatt}}$). Nelle condizioni sperimentali, in cui $C_{\text{TEMPO}} \gg C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}$, la reazione complessiva diventa irreversibile con lo stadio d'attivazione come rds e questo permette di determinare k_{att} .



Schema 6.1. Reazione di attivazione di ATRP in presenza del catturatore di radicali TEMPO.

Come anticipato, in genere il valore di K_{ATRP} è piccolo poiché $k_{\text{deatt}} \gg k_{\text{att}}$. Tuttavia per garantire un efficace scambio tra specie attive e dormienti e quindi un buon controllo della polimerizzazione, entrambe le costanti di attivazione e deattivazione devono essere sufficientemente grandi.

Informazioni cinetiche sulle reazioni di attivazione e deattivazione sono fondamentali per il futuro sviluppo della ATRP in RTILs. Ancora più importante è la correlazione tra queste costanti di velocità (k_{att} e k_{deatt} e quindi $K_{\text{ATRP}} = k_{\text{att}}/k_{\text{deatt}}$) con le proprietà redox dei diversi componenti del sistema ATRP, come il catalizzatore e l'iniziatore RX , oltre a parametri come la temperatura e il solvente. In questo lavoro di tesi l'attenzione è centrata sulla reazione di attivazione, caratterizzata dalla costante cinetica k_{att} . La determinazione diretta della costante di deattivazione, k_{deatt} , è più difficile. D'altro canto, è possibile determinare quest'ultima costante dall'equazione $k_{\text{deatt}} = k_{\text{att}}/K_{\text{ATRP}}$ se si conoscono i valori di k_{att} e K_{ATRP} .

Come si può osservare dalle equazioni (6.1) e (6.2), le costanti k_{att} e k_{deatt} che determinano l'equilibrio di una ATRP, contribuiscono alla velocità di polimerizzazione (R_{p}) e influenzano il PDI ($M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$). Perciò tutti i fattori che influenzano tali

costanti cinetiche sono d'importanza cruciale per controllare la reazione e per il futuro sviluppo di processi ATRP.

$$6.1) \quad R_p = k_p C_M C_{P_n^\bullet} = k_p \frac{k_{act}}{k_{deact}} \frac{C_{[Cu^I L]^+}}{C_{[XCu^{II} L]^+}} C_{P_n X}^0 C_M$$

$$6.2) \quad \frac{M_W}{M_n} = 1 + \frac{k_p C_{RX}^0}{k_{deact} C_{[XCu^{II} L]^+}^0} \left(\frac{2}{p} - 1 \right)$$

in cui p rappresenta la frazione di monomero convertito.

Come verrà spiegato in questo capitolo, abbiamo utilizzato una metodologia elettrochimica, la voltammetria ciclica abbinata alla simulazione digitale mediante il programma *DigiSim 3.03*, per determinare la costante di attivazione di RX (k_{att}) da parte di $[Cu^I TPMA]^+$ con i dieci alogenuri alchilici scelti come iniziatori.

6.2 Determinazione di k_{att}

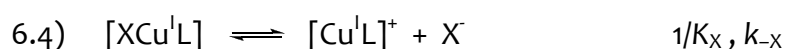
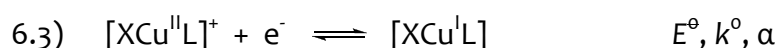
L'analisi cinetica per la determinazione di k_{att} è basata sullo studio voltammetrico di un sistema così composto: CuX_2 /Legante/RX con rapporto 1:1: γ ($\gamma = C_{RX}/C_{Cu(II)}$). Come già visto in precedenza una miscela contenente $Cu(II)$, X^- e legante, L, dà esclusivamente il complesso $[XCu^{II} L]^+$. Quindi in tutti gli esperimenti descritti in questo capitolo la specie inizialmente presente in soluzione è $[XCu^{II} L]^+$, preparato in situ da un sale di $Cu(II)$ e un legante amminico. Il comportamento voltammetrico del catalizzatore viene influenzato da RX che reagisce con la specie $Cu(I)$ elettrogenerata ed è proprio questa interferenza la base per la determinazione di k_{att} .

Dal punto di vista sperimentale, l'aggiunta di RX a una soluzione di $[XCu^{II} L]^+$ provoca diverse modifiche al responso voltammetrico della coppia ($[XCu^{II} L]^+/[XCu^I L]$) (fig. 6.1): il picco catodico aumenta d'intensità, mentre il picco anodico diminuisce. L'aumento di concentrazione di RX provoca ulteriore amplificazione del picco catodico, mentre il picco anodico tende a scomparire. L'aumento della corrente del picco di riduzione e la diminuzione del picco anodico indicano che si è in presenza di un processo catalitico in cui la specie elettrogenerata si riossida in soluzione vicino all'elettrodo e quindi può ritornare

all'elettrodo per ridursi nuovamente. La sequenza della riduzione all'elettrodo e ossidazione in fase omogenea, che può ripetersi più volte a seconda della velocità della reazione omogenea, porta ad un aumento della corrente rispetto a quella che si osserva in presenza di un semplice processo di trasferimento elettronico in cui le molecole del catalizzatore si riducono all'elettrodo e si allontanano per diffusione verso la soluzione.

La reazione di attivazione tra catalizzatore ed RX può essere un esempio di catalisi redox omogenea dove si evitano gli effetti di superficie: il catalizzatore subisce un TE reversibile all'elettrodo, mentre la riduzione di RX avviene in fase omogenea senza il coinvolgimento della superficie elettrodica. Il processo catalitico è controllato dalla k_{att} che può essere determinata sperimentalmente. La determinazione della costante di attivazione e della costante di equilibrio è stata possibile attraverso l'utilizzo di opportune curve di lavoro generate con il programma di simulazione *DigiSim 3.03*. La simulazione richiede la conoscenza del meccanismo di reazione e di alcuni parametri fra cui il coefficiente di diffusione dell'iniziatore e del catalizzatore, i potenziali standard di riduzione, i coefficiente di trasferimento e l'area dell'elettrodo determinati nei precedenti capitoli.

Le reazioni da considerare in questo ambito sono riportate nelle equazioni da (6.3) a (6.8).



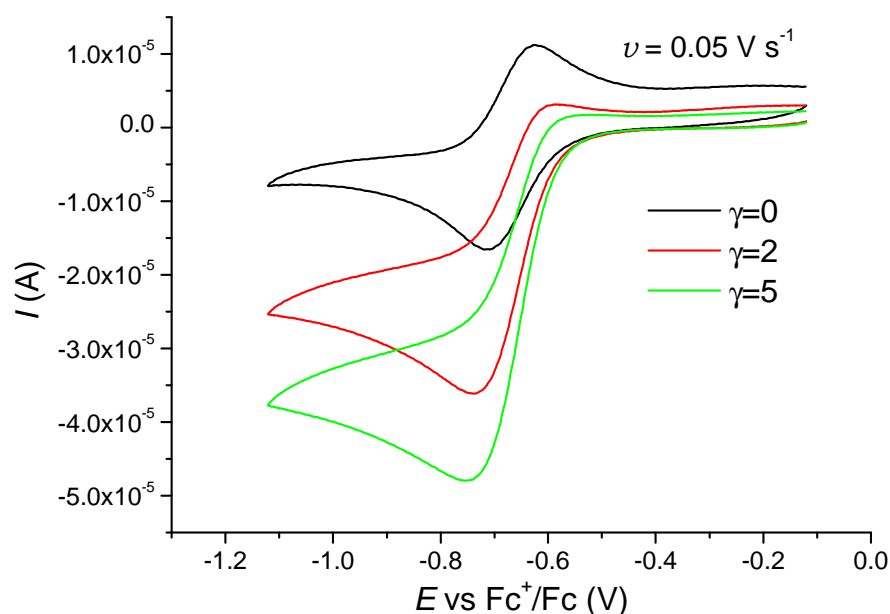


Figura 6.1. Voltammogrammi ciclici di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ 0.01 M, registrati a $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ su GC in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a 50°C in assenza e presenza di metil 2-bromopropionato.

L'aumento della corrente del picco di riduzione rappresenta l'efficienza catalitica del sistema, che è definita dal *grado di catalisi*, espresso dal rapporto I_p/I_p° , dove I_p è la corrente del picco catalitico e I_p° la corrente del picco catodico del solo catalizzatore. Il grado di catalisi dipende dal rapporto di concentrazione tra l'iniziatore (RX) e il catalizzatore: $\gamma = C_{\text{RX}}/C_{\text{cat}}$ ($\text{cat} = [\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$).

Il responso voltammetrico è inoltre influenzato dalla velocità di scansione del potenziale come si può osservare dai grafici in figura (6.2). Aumentando ν il grado di catalisi diminuisce, mentre compare e cresce progressivamente il picco anodico; il sistema tende a un comportamento reversibile (fig. 6.2). Anche il rapporto fra le concentrazioni di RX e del complesso catalitico influenza il grado di catalisi, che aumenta all'aumentare di γ , come mostrato in figura (6.1).

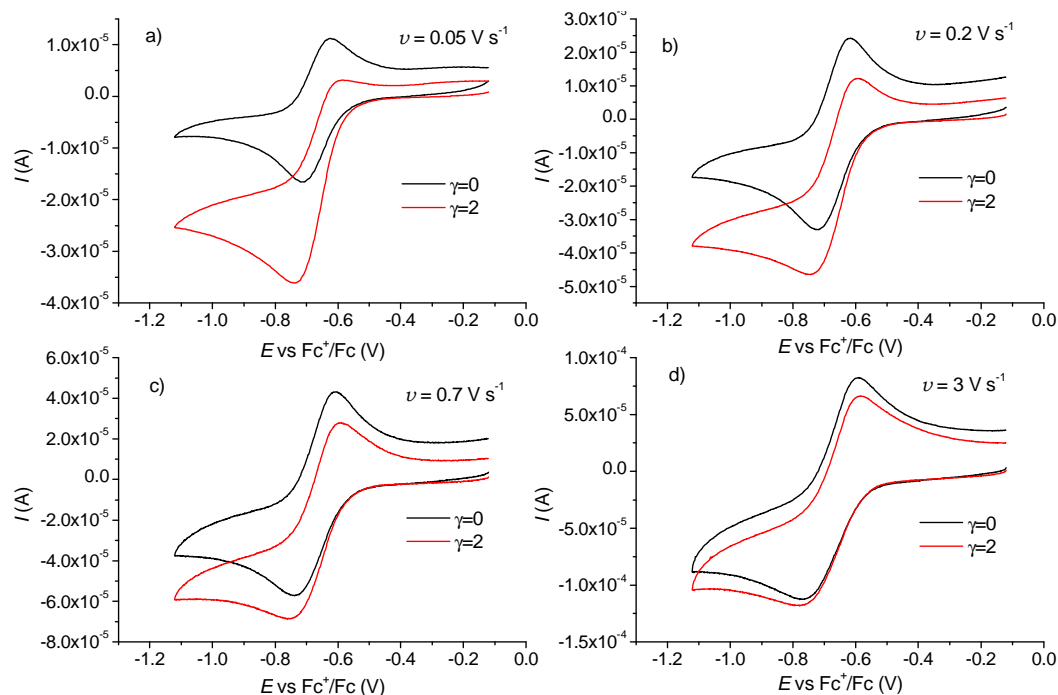


Figura 6.2. Voltammetria ciclica del sistema $\text{CuBr}_2/\text{TPMA}$ con e senza MBrP in $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ su GC a: a) $\nu = 0.05\text{ V s}^{-1}$, b) $\nu = 0.2\text{ V s}^{-1}$, c) $\nu = 0.7\text{ V s}^{-1}$, d) $\nu = 3\text{ V s}^{-1}$; $C_{\text{CuX}_2} = 0.01\text{ M}$ e $C_{\text{TPMA}} = 0.01\text{ M}$.

Il grado di catalisi può essere messo in relazione con un parametro cinetico λ definito come:

$$6.9) \quad \lambda = \frac{RTk_{\text{att}}C_{\text{cat}}}{F\nu}$$

Quindi è possibile determinare k_{att} confrontando i dati sperimentali con curve teoriche di lavoro che esprimano la dipendenza del grado di catalisi dal parametro cinetico. La procedura sperimentale consisteva in: 1) registrazione di una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione del solo catalizzatore; 2) aggiunta di una certa quantità di RX per ottenere un determinato e predefinito valore di γ ; 3) ripetizione della stessa serie di voltammogrammi precedentemente registrati per il catalizzatore. Si ottengono così le correnti I_p° e I_p per ogni velocità di scansione, utilizzate per la costruzione di un grafico I_p/I_p° contro $\log(RTC_{\text{cat}}/F\nu)$. Il suo fitting con un'appropriata curva di lavoro, costruita attraverso *DigiSim 3.03*, permette la determinazione di k_{att} .

Per poter elaborare una curva di lavoro si deve effettuare una simulazione digitale del processo di catalisi redox omogenea descritto dalla sequenza di reazioni (6.3)-(6.8). Questo richiede la conoscenza di tutti i parametri cinetici e termodinamici riportati accanto alle reazioni e i coefficienti di diffusione del catalizzatore e degli iniziatori. E° e k° e i coefficienti di diffusione sono stati determinati in questo lavoro di tesi, mentre α può essere assunto pari a 0.5. Le reazioni di terminazione (eq. 6.6, 6.7) e accoppiamento con il radicale libero (eq. 6.8) sono reazioni molto veloci tipiche tra radicali e hanno valori vicini al limite diffusivo.^{94,95,96} È stata usata costante di terminazione $k_t = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ per tutte queste reazioni. Per quanto riguarda la reazione di associazione di X^- a $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ sono stati usati valori di K_X e k_{-X} riportati per lo stesso sistema in acetonitrile⁹⁷ e in DMSO.⁹⁸

Non sono noti in letteratura valori per la costante d'equilibrio, K_{ATRP} , in liquidi ionici, ma è noto che in solventi organici K_{ATRP} è molto piccola (in molti casi $< 10^{-6}$). Questo significa che l'equilibrio ATRP (eq. 6.5) è fortemente spostato verso RX e Cu(I), il che implica una dipendenza non trascurabile dell'efficienza catalitica da K_{ATRP} . Se verificata, una dipendenza significativa del grado di catalisi da K_{ATRP} aprirebbe un scenario molto interessante: il confronto tra dati sperimentali e curve teoriche di lavoro potrebbe permettere la determinazione contemporanea di K_{ATRP} e k_{att} . Infatti, considerando una serie di valori di K_{ATRP} e calcolando una curva per ogni valore si possono costruire curve di lavoro parametriche in K_{ATRP} . Fittando i dati sperimentali su tali curve si possono determinare sia k_{att} che K_{ATRP} , l'ultima direttamente ottenuta dalla curva che dà miglior fitting.

Operativamente, per ogni sistema catalizzatore/iniziatore esaminato sono stati fissati alcuni valori di K_{ATRP} (da 10^{-4} a 10^{-8}) e per ciascun valore si sono calcolati diversi voltammogrammi con il programma *DigiSim*, variando il parametro cinetico. Questo procedimento permette la costruzione di un grafico I_p/I_p° contro $\log(RTk_{\text{att}}C_{\text{cat}}/Fv)$, costituito da una serie di curve di lavoro parametriche in K_{ATRP} (fig. 6.3). Per eseguire un fitting dei dati sperimentali sulle curve di lavoro teoriche è necessario avere a disposizione equazioni analitiche che esprimano gli andamenti (I_p/I_p°) contro $\log(RTk_{\text{att}}C_{\text{cat}}/Fv)$, rappresentati dalle curve di lavoro stes-

se. Le curve teoriche sono costituite da punti che seguono un andamento sigmoideale, per cui si utilizzava come funzione interpolante l'equazione (6.10):

$$6.10) \quad y = y_0 + \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}}$$

in cui y_0 , x_0 , a e b sono parametri variabili. Questi parametri sono stati ottimizzati e fissati con un fitting sui punti teorici calcolati. Tutti i dati teorici vengono interpolati molto bene dall'equazione (6.10) con coefficienti di correlazione $R^2 > 0.999$. Alcuni esempi dell'interpolazione dei dati teorici dall'equazione (6.10) sono riportati sempre in figura (6.3). La regressione restituisce i valori dei quattro parametri a , b , x_0 e y_0 .

Ricapitolando, questa operazione è stata ripetuta per ogni sistema $[XCu^{II-TPMA}]^+/\text{iniziatore}$ analizzato, per diversi valori di K_{ATRP} e anche per diversi eccessi di iniziatore ($\gamma = C_{RX}/C_{cat}$).

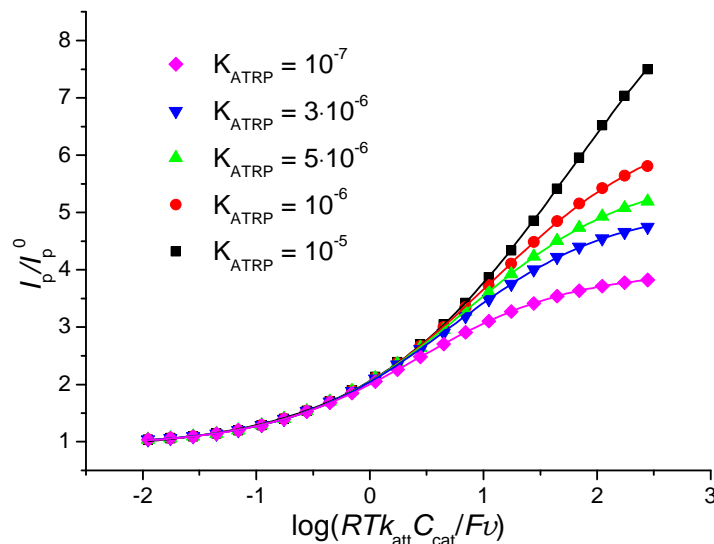


Figura 6.3. Curve di lavoro ottenute mediante simulazione del processo ATRP con per diversi valori di K_{ATRP} (indicati nel grafico) e a $\gamma=5$. I simboli rappresentano i dati ricavati dai voltammogrammi simulati, mentre le linee sono le regressioni con l'equazione (6.10).

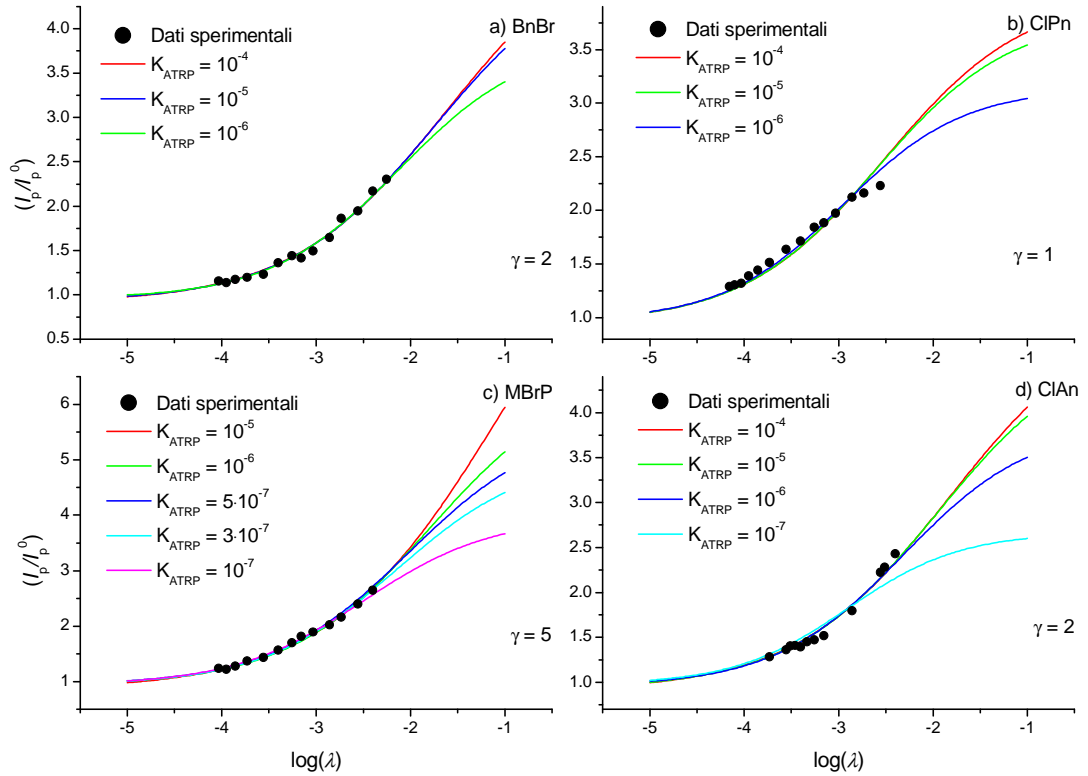


Figura 6.4. Fitting delle relative curve di lavoro teoriche (linee), parametriche in K_{ATRP} , sui dati sperimentali (palline) per i sistemi $[XCu^{II}TPMA]^+/RX$ (a = BnBr, $\gamma = 2$; b = ClPn, $\gamma = 1$; c = MBrP, $\gamma = 5$; d = ClAn, $\gamma = 2$); $C_{Cu} = 0.01$ M.

Per fittare i dati sperimentali di I_p/I_p^0 sulle curve di lavoro, si definisce il parametro λ' ;

$$6.11) \quad \lambda' = \frac{\lambda}{k_{att}} = \frac{RTC_{cat}}{Fv}$$

che passando ai logaritmi diventa

$$6.12) \quad \log \lambda' = \log \lambda - \log k_{att} = \log \frac{RTC_{cat}}{Fv}$$

Facendo una regressione non lineare, basata sull'equazione (6.10), dei dati sperimentali di I_p/I_p^0 contro $\log \lambda'$, si ricava $\log k_{att}$ come parametro di fitting. Nella regressione si imposta una variabile indipendente $x = (\log \lambda' + z)$ e viene richiesto di operare un fitting ottimizzando il parametro $z = \log k_{att}$. Questa operazione equivale praticamente a riscrivere l'equazione (6.10) come:

$$6.13) \quad y = y_0 + \frac{a}{1 + e^{-\left[\frac{(x+z)-x_0}{b}\right]}}$$

di cui, per ciascun sistema $[XCu^{II}TPMA]^+/iniziatore$ (e per i valori scelti di K_{ATRP} e γ) sono noti i parametri a , b , x_0 e y_0 . Successivamente si esegue un fitting della (6.13) sui relativi dati sperimentali, da cui si ricava $z = \log k_{att}$.

In figura (6.4) si riportano come esempio le curve di lavoro, parametriche in K_{ATRP} , e il loro fitting con i punti sperimentali di I_p/I_p^0 per l'attivazione di BnBr, ClPn, MBrP e ClAn da parte di $[Cu^{II}TPMA]^+$. Gli andamenti per gli altri sistemi analizzati sono in ogni caso molto simili a quello degli esempi riportati.

Tabella 6.1. Esempi dei risultati di fitting per la determinazione di k_{att} per i sistemi $[XCu^{II}TPMA]^+/RX$ in $[BMIm][OTf]$ a 50 °C.

RX	K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	y_0	$\log k_{att}$	R^2
BnBr	$1 \cdot 10^{-4}$	2	4.2921	0.8154	1.3259	0.9105	2.957	0.9880
	$1 \cdot 10^{-5}$	2	3.9319	0.7775	1.2058	0.9248	2.960	0.9888
	$1 \cdot 10^{-6}$	2	2.9167	0.6807	0.8501	0.9557	2.970	0.9890
ClPn	$1 \cdot 10^{-4}$	1	3.07371	0.74413	1.29805	0.94638	3.808	0.9447
	$1 \cdot 10^{-5}$	1	2.8692	0.71834	1.21192	0.95317	3.813	0.9461
	$1 \cdot 10^{-6}$	1	2.17068	0.63968	0.9078	0.97111	3.857	0.9712
MBrP	$1 \cdot 10^{-5}$	5	9.88294	0.90448	1.78751	0.85487	2.843	0.9942
	$1 \cdot 10^{-6}$	5	5.7078	0.7572	1.06473	0.92592	2.853	0.9922
	$5 \cdot 10^{-7}$	5	4.76815	0.72605	0.86332	0.9340	2.887	0.9892
	$3 \cdot 10^{-7}$	5	4.15682	0.70819	0.71966	0.93626	2.870	0.9946
	$1 \cdot 10^{-7}$	5	3.03603	0.6831	0.41954	0.93443	2.920	0.9941
ClAn	$1 \cdot 10^{-4}$	2	4.29217	0.81542	1.32594	0.91054	3.154	0.9759
	$1 \cdot 10^{-5}$	2	3.93193	0.77753	1.20577	0.92481	3.156	0.97776
	$1 \cdot 10^{-6}$	2	2.91672	0.68069	0.85013	0.95573	3.167	0.9759
	$1 \cdot 10^{-7}$	2	1.69669	0.60028	0.36564	0.97205	3.270	0.9726

Sfortunatamente, come si vede in figura (6.4), le curve di lavoro non vengono modificate significativamente da K_{ATRP} quando quest'ultimo supera un certo valore (circa 10^{-5}). Inoltre i punti sperimentali si trovano tutti nella zona dove le varie curve di lavoro, associate a vari K_{ATRP} , sono poco discriminate tra loro. In tabella (6.1) sono presentati i coefficienti di correlazione (R^2) dei fitting parametrici in

K_{ATRP} sui dati sperimentali. Si osserva che tutte le curve parametriche con $K_{\text{ATRP}} \geq 10^{-6}$ fittano bene i dati sperimentali. Questi fattori impediscono una determinazione accurata della costante, ma permettono di dedurre solamente che i valori di K_{ATRP} in [BMIm][OTf] a 50 °C sono superiori a 10^{-6} , per tutti i sistemi indagati. Per lo stesso motivo però, la determinazione di k_{att} risulta meno affetta da errore, poiché anche per grandi variazioni di K_{ATRP} si hanno valori di k_{att} poco diversi fra loro (esempio generale in tab. 6.1). Tutti i valori di k_{att} ottenuti seguendo la procedura precedentemente descritta sono riportati in tabella (6.2).

Tabella 6.2.Valori di k_{att} per la reazione di attivazione dei sistemi $\text{CuX}_2/\text{TPMA}/\text{RX}$ in [BMIm][OTf] a 50 °C, determinati attraverso gli esperimenti di catalisi redox omogenea.

	RX	γ^a	K_{ATRP}	k_{att} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^b	k_{deatt} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{att} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^c	BDE ^d (kJ mol^{-1})	E_p vs SCE (V)
1	EtBrIB	1; 2	$\geq 10^{-5}$	2.4×10^4	$\leq 2.4 \times 10^9$	4.5×10^3	258.4	-1.79
2	BrAn	1; 2	$\geq 10^{-5}$	7.5×10^3	$\leq 7.5 \times 10^8$	2.7×10^3	246.3	-1.66
3	PEBr	1; 2	$\geq 10^{-6}$	4.4×10^3	$\leq 4.4 \times 10^9$	7.7×10^2	240.1	-1.86
4	BnBr	1; 2	$\geq 10^{-6}$	9.1×10^2	$\leq 9.1 \times 10^8$	1.6×10^2	239.3	-1.94
5	MBrP	2; 5	$\geq 10^{-6}$	7.1×10^2	$\leq 7.1 \times 10^8$	2.2×10^2	262.9	-1.81
6	EtBrAc	20	-	6.0	-	2.0	267.6	-1.84
7	ClAn	1; 2	$\geq 10^{-6}$	2.1×10^3	$\leq 2.1 \times 10^9$	3.8×10^1	299.5	-2.26
8	ClPn	1; 2	$\geq 10^{-5}$	6.0×10^3	$\leq 6.0 \times 10^8$	1.1×10^2	301.9	-2.30
9	PECl	5; 20	$\geq 10^{-6}$	1.8×10^2	$\leq 1.8 \times 10^8$	3.5	292.4	-2.39
10	MCIP	5; 20	$\geq 10^{-6}$	1.2×10^2	$\leq 1.2 \times 10^8$	1.4	316.7	-2.38

^a $\gamma = C_{\text{RX}}/C_{[\text{Cu}]\text{II}_L}]^{2+}$

^bL'incertezza su k_{att} è circa il 10%.

^cIn acetonitrile a 25 °C, da riferimento.⁹⁷

^ddati ottenuti da Isse *et al.*⁹⁹

Analizzando i risultati ottenuti, mostrati in tabella (6.2), si possono trarre alcune conclusioni importanti. Il valore della costante di attivazione dipende da molteplici fattori come: BDE (*bond dissociation energy*), struttura dell'iniziatore (primario, secondario o terziario), gruppi sostituenti dell'alogenuro, potenziale di riduzione e effetto sterico. Tali fattori giocano un ruolo determinante sulla variazione della costante di attivazione ATRP e, spesso, è difficile scegliere quali tra di essi abbia l'effetto preponderante. Per quanto riguarda k_{deatt} , i valori riportati sono certamente una stima grossolana, ma indicano che la disattivazione è meno sensibile alla struttura di RX rispetto all'attivazione.

Effetto della BDE. Come si può notare dai risultati riportati in tabella (6.2), tendenzialmente la k_{att} aumenta con il diminuire del valore di BDE in quanto è più facile rompere il legame R-X per il trasferimento dell'atomo di alogeno al metallo. Infatti i bromuri sono più attivi dei cloruri in quanto il legame C-Br è più debole di C-Cl.

Effetto della struttura del carbonio alogenato. All'interno di una stessa classe di iniziatori (ad es. tra i bromuri), la reattività dipende dal grado di sostituzione del carbonio alogenato. Osservando la serie EtBrAc/MBrP/EtBrIB, si nota che la k_{att} segue il seguente ordine: carbonio $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$. Ciò dipende in modo diretto dalla stabilità del radicale R^\bullet che si viene a formare.

Effetto dei gruppi sostituenti. Tra i bromuri primari BrAN, BnBr e EtBrAc, si nota come l'iniziatore più attivo sia quello che porta il nitrile come sostituito in posizione α rispetto al legame C-X. Questo effetto legato al sostituito influisce sia sulla forza del legame C-X che sulla stabilità di R^\bullet , e cresce in genere con la capacità elettron attrattrice del sostituito.¹⁰⁰ Tuttavia, la reattività di BnBr è maggiore di quella di EtBrAc, mentre l'acetato è sicuramente un miglior elettron attrattore del fenile. Questa inversione rispetto alla reattività prevista evidenzia la difficoltà di una previsione rigorosa degli andamenti di attività catalitica.

Effetto del potenziale di riduzione. Si può osservare che in genere la k_{att} dipende anche dal potenziale di riduzione di RX: è maggiore per alogenuri più facili da ridurre, cioè con potenziali standard di riduzione più positivi.

In tabella (6.2) è presente un confronto tra la reattività degli iniziatori studiati nel RTIL e in acetonitrile (il solvente maggiormente utilizzato per lo studio e la realizzazione di sistemi ATRP). Tuttavia è necessario tenere conto di due fattori prima di poter confrontare i dati:

- i) Le cinetiche sono state studiate a 50°C nel liquido ionico, e a 25°C in acetonitrile. Un aumento di 25°C ha in genere l'effetto di aumentare k_{att} tra 2 e 3 volte.^{92,101}
- ii) Il catalizzatore è stato preparato utilizzando CuX_2 nel liquido ionico, mentre in acetonitrile è stato utilizzato $Cu(OTf)_2$. La presenza di due equivalenti di alogenuro porta alla formazione di $[XCu^I L]$, sottraendo la specie attiva $[Cu^I L]^+$ dall'equilibrio ATRP, con l'effetto di rallentare la reazione di attivazione. La diminuzione di k_{att} in presenza di X^- due volte in eccesso rispetto a $Cu(I)$ è in genere circa il 70%.⁶²

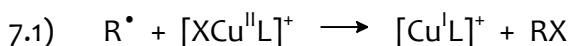
Questi due effetti sostanzialmente si compensano tra loro, e si può quindi concludere che la reattività degli iniziatori nel liquido ionico è quasi un ordine di grandezza superiore di quella in acetonitrile.

7 Conclusioni

Questo lavoro di tesi riporta la prima estesa caratterizzazione elettrochimica del sistema catalitico ATRP in un liquido ionico. Per rendere gli esperimenti validi e riproducibili si sono dovuti superare alcuni problemi, come sviluppare un elettrodo di riferimento adeguato per le analisi elettrochimiche in [BMIm][OTf] e una efficace metodica di purificazione del solvente.

Sono stati determinati i coefficienti di diffusione delle principali specie coinvolte nel processo redox in [BMIm][OTf]. I valori di D nel liquido ionico sono notevolmente inferiori rispetto a quelli determinati per le stesse specie in solventi molecolari convenzionali. Questa caratteristica potrebbe essere alla base dell'aumento del rapporto tra velocità di propagazione e terminazione (k_p/k_t) riscontrato in letteratura, perché la velocità di terminazione diminuisce sensibilmente in quanto limitata sostanzialmente dalla diffusione.

Una particolarità riscontrata in questo solvente ionico riguarda i complessi binari Cu(II)/L. Diversamente da quanto accade nei solventi molecolari, nel liquido ionico si formano due specie di stechiometria diversa, $[Cu^{II}L]^{2+}$ e $[Cu^{II}L_n]^{2+}$. Invece, in presenza di ioni alogenuro, si forma quantitativamente la specie ternaria $[XCu^{II}L]^+$. Questa differente speciazione non dovrebbe influire significativamente sui complessi attivi nella reazione di polimerizzazione. Infatti si deve tenere conto che, all'instaurarsi dell'equilibrio ATRP, è sempre presente in soluzione almeno un equivalente di alogenuro rispetto alla quantità di Cu(II). Si può quindi ragionevolmente supporre che la reazione di disattivazione ATRP, a carico della specie $[XCu^{II}L]^+$, sia preservata.



Per quanto riguarda la reazione di attivazione, questa volta a carico delle specie di Cu(I), questo problema non si pone. Il complesso attivo in questo caso è $[Cu^IL]^+$, che è l'unica specie binaria di Cu(I) osservata in questo liquido ionico, per tutti e tre i leganti analizzati. Un'eventuale presenza di alogenuri in eccesso nell'ambiente di reazione, provocherebbe la formazione del complesso ternario $[XCu^IL]$, in equilibrio con $[Cu^IL]^+$. Si ritiene che la specie ternaria sia meno attiva o del tutto inattiva nei confronti dell'attivazione ATRP, quindi la presenza di $[XCu^IL]$ avrà semplicemente l'effetto di rallentare l'attivazione.

Come osservato nei solventi organici, il potenziale standard della coppia $[XCu^II L]^+/[XCu^I L]$ è minore di quello della coppia $[Cu^II L]^{2+}/[Cu^I L]^+$. Questo implica che gli alogenuri formano complessi più stabili con la specie $[Cu^II L]^{2+}$, piuttosto che con $[Cu^I L]^+$. Dai valori dei potenziali standard è stato ricavato il rapporto tra le costanti di associazione di X^- con i complessi binari di Cu(II) e Cu(I). Per quanto riguarda la natura dell'alogeno, Cl^- è in grado di stabilizzare meglio le specie di Cu(II) rispetto a Br^- .

La riduzione degli alogenuri alchilici utilizzati come iniziatori ATRP è caratterizzata dalla presenza di un singolo picco irreversibile a potenziali molto negativi. Dall'analisi voltammetrica è stato determinato il coefficiente di trasferimento, α , che in generale risulta significativamente minore di 0.5. Questo conferma che la loro riduzione segue un meccanismo di trasferimento elettronico dissociativo concertato, come ampiamente osservato nei comuni solventi organici.

Per lo studio della cinetica di attivazione di RX da parte dei complessi $[Cu^I L]^+$, è stato messo a punto un metodo basato sul confronto tra i responsi voltammetrici in condizioni catalitiche e i voltammogrammi teorici calcolati mediante simulazione digitale. I risultati evidenziano che le costanti di attivazione nel liquido ionico sono circa un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelle misurate per gli stessi sistemi in acetonitrile. Inoltre, questo metodo permette di determinare il limite inferiore della costante di equilibrio K_{ATRP} , che risulta tra 10^{-5} e 10^{-6} a seconda della struttura molecolare dell'iniziatore.

Si sono anche evidenziate delle relazioni tra le strutture degli iniziatori e la cinetica di attivazione. k_{att} aumenta al diminuire dell'energia del legame carbonio-alogeno; infatti i bromuri sono più attivi rispetto ai corrispondenti cloruri. Anche il grado di sostituzione del carbonio in posizione α rispetto all'alogeno influenza la reattività degli RX. L'ordine di reattività è: carbonio $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$. L'effetto della natura del sostituito invece è meno chiaro.

I dati raccolti mostrano che questo particolare solvente in realtà ha generalmente un comportamento molto simile ad un solvente organico molecolare. La sequenza dei potenziali standard, l'effetto degli ioni alogenuri, il comportamento elettrochimico degli iniziatori e la reattività dei catalizzatori sono in buon accordo con quanto già osservato nei solventi organici, come acetonitrile, dimetilsolfossido, dimetilformammide, etc.

Tra i liquidi ionici, principalmente [BMIm][PF₆] è stato utilizzato per effettuare delle polimerizzazioni ATRP, con un discreto grado di controllo. Secondo i nostri risultati, anche [BMIm][OTf] si candida come un buon solvente per ATRP. In particolare la reazione di attivazione è veloce, ma la costante di equilibrio è sufficientemente piccola. Questi due requisiti sono fondamentali per avere un buon controllo sulla crescita polimerica, in quanto permettono di avere una concentrazione stazionaria di R[•], talmente piccola da rendere trascurabile la reazione di terminazione.

Bibliografia

- 1 Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- 2 Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329.
- 3 Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581.
- 4 Tang, W.; Tsarevsky, N.V.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1598.
- 5 Tang, W.; Fukuda, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 4332.
- 6 Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
- 7 Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- 8 Wang, J-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- 9 Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N.V.; Coote, M.L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702.
- 10 Matyjaszewski, K.; Kajiwar, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 548.
- 11 Matyjaszewski, K. *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem.* **1997**, A34, 1785.
- 12 Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 1070.
- 13 Magenau, A.J.D.; Strandwitz, C.N.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Science* **2011**, 332, 81.
- 14 Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11391.
- 15 Bortolamei, N.; Frick, E.; Park, S.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, 46, 4346.
- 16 Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 4953.
- 17 Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1155.
- 18 Tsarevsky, N.V.; Tang, W.; Brooks, S.J.; Matyjaszewski, K. *A.C.S. Symp. Ser.* **2006**, 944, 56.
- 19 Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 6348.
- 20 Walden, P. *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg* **1914**, 8, 405.
- 21 Every, H.A.; Bishop, A.G.; MacFarlane, D.; Orädd, G.; Forsyth, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1758.
- 22 Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J.-I.; Yoshimoto, N.; Morita, M. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 3708.
- 23 Lee, S.-Y.; Yong, H.H.; Lee, Y.J.; Kim, S.K.; Ahn, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13663.
- 24 Zistler, M.; Wachter, P.; Wasserscheid, P.; Gerhard, D.; Hinsch, A.; Sastrawan, R.; Gores, H.J. *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 161.
- 25 Fuller, J.; Carlin, R.T.; Osteryoung R.A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3881.
- 26 Evans, R.G.; Klymenko, O.V.; Hardacre, C.; Seddon, K.R.; Compton, R.G. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 556, 179.
- 27 Lagrost, C.; Carrie, D.; Vaultier, M.; Hapiot, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 745.
- 28 Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103.
- 29 Brooks, C.A.; Doherty, A.P. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 867.
- 30 Eisele, S.; Schwarz, M.; Speiser, B.; Tittel, C. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5304.

- 31 Evans, R.G.; Klymenko, O.V.; Price, P.D.; Davies, S.G.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *ChemPhysChem* **2005**, 6, 526.
- 32 Buzzeo, M.C.; Klymenko, O.V.; Wadhawan, J.D.; Hardacre, C.; Seddon, K.R.; Compton, R.G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8872.
- 33 Ghilane, J.; Lagrost, C.; Hapiot, P. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 7383.
- 34 Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M-J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275.
- 35 Cammarata, L.; Kazarian, S.G.; Salter, P.A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192.
- 36 Fitchett, B.D.; Knepp, T.N.; Conboy, J.C.J. *Electrochem. Soc.* **2004**, 151, E219.
- 37 Schröder, U.; Wadhawan J.D.; Compton, R.G.; Marken, F.; Suarez, P.A.Z.; Consorti, C.S.; de Souza, R.F.; Dupont, J. *New J. Chem.* **2000**, 24, 1009.
- 38 Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X.J. *Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 1475.
- 39 Widegren, J.A.; Laesecke, A.; Magee, J.W.; *Chem. Commun.* **2005**, 1610.
- 40 Widegren, J.A.; Saurer, E.M.; Marsh, K.N.; Magee, J.W. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, 37, 569.
- 41 Xiao, L.; Johnson, K.E. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E307.
- 42 Bonhôte, P.; Dias, A-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168.
- 43 MacFarlane, D.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4164.
- 44 Matsumoto, H.; Yanagida, M.; Tanimoto, K.; Nomura, M.; Kitagawa, Y.; Miyazaki, Y. *Chem. Lett.* **2000**, 922.
- 45 Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8858.
- 46 Suarez, P.A.Z.; Consorti, C.S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; Gonçalves, R.S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 106.
- 47 Buzzeo, M.C.; Hardacre, C.; Compton, R.G. *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 176.
- 48 Fietkau, N.; Clegg, A.D.; Evans, R.G.; Villagran, C.; Hardacre, C.; Compton, R.G. *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 1041.
- 49 Boxall, D.L.; O'Dea, J.J.; Osteryoung, R.A. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, E468.
- 50 Laforge, F.O.; Kakiuchi, T.; Shigematsu, F.; Mirkin, M.V. *Langmuir* **2006**, 22, 10705.
- 51 Carano, M.; Bond, A.M. *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 29.
- 52 Hultgren, V.M.; Mariotti, A.W.A.; Bond, A.M.; Wedd, A.G. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3151.
- 53 Matsumoto, H. In *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Ohno, H., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ **2005**; Chapter 4, p. 35.
- 54 Snook, G.A.; Best, A.S.; Pandolfo, A.G.; Hollenkamp, A.F. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1405.
- 55 Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed; John Wiley & Sons: New York **2001**.
- 56 Carmichael, A.C.; Haddleton, D.M.; Bon, S.A.F.; Seddon, K.R. *Chem. Commun.* **2000**, 22, 1237.
- 57 Sarbu, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3379.
- 58 Biedroń, T.; Kubisa P. *J. Polym. Sci. A* **2002**, 40, 2799.
- 59 Biedroń, T.; Kubisa, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1237.
- 60 Biedroń, T.; Kubisa, P. *Polym. Int.* **2003**, 52, 1584.
- 61 Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Di Marco, V.B.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, 43, 9257.
- 62 De Paoli, P.; Isse, A.A.; Bortolamei, N.; Gennaro, A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3580.

- 63 Matyjaszewski, K.; Woodworth, B.E. *Macromolecules* **1998**, 31, 4718.
- 64 Matyjaszewski, K.; Jo, S.M.; Paik, H.; Shipp, D.A. *Macromolecules* **1999**, 32, 6431.
- 65 Rudolph, M.; Reddy, D. P.; Feldberg, S. W. *Anal. Chem.* **1994**, 66, A589.
- 66 Martin, R.D.; Unwin, P.R. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 276.
- 67 Saheb, A.; Janata, J.; Josowicz, M. *Electroanalysis* **2006**, 18, 405.
- 68 Steckhan, E. In *Organic Electrochemistry*, 4th ed., Lund, H.; Hammerich, O. eds., Marcel Dekker, New York **2001**, Chapter 15.
- 69 Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3212.
- 70 Fantin, M. *Tesi di Laurea Magistrale*, Università degli Studi di Padova **2012**.
- 71 Shamsipur, M.; Beigi, A.A.M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S.M.; Irandoust, M. *J. Mol. Liq.* **2010**, 157, 4350.
- 72 Andregg, G.; Gramlich, V. *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 685.
- 73 *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 87th ed **2006**.
- 74 Bard, A. J.; Faulkner, R. L. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley&Sons, New York **2001**.
- 75 Nicholson, R.S. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351.
- 76 Savéant, J.-M. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 1.
- 77 Isse, A.A.; De Giusti, A.; Gennaro, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7735.
- 78 Andrieux, C.P.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J.-M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 331.
- 79 Andrieux, C.P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 638.
- 80 Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13533.
- 81 Andrieux, C.P.; Savéant, J.-M.; Tallec, A.; Tardivel, R.; Tardy C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2420.
- 82 Takeda, N.; Poliakov, P.V.; Cook, A.R.; Miller, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4301.
- 83 Savéant, J.-M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3716.
- 84 Andrieux, C.P.; Le Gorande, A.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6892.
- 85 Settin, W.J.; McKeever, L.D. in *Techniques of Electroorganic Chemistry*; Weinberg, N.L., Ed., Wiley, New York **1975**, vol. 5, part II, p. 430.
- 86 La Perriere, D.M.; Carroll, W.F.; Willett, B.C.; Torp, E.C.; Peters, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7561.
- 87 Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandonà, G.; Savéant, J.-M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815.
- 88 Isse, A.A.; Gennaro, A.; Vianello, E. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2065.
- 89 Bortolamei, N.; Isse, A. A.; Gennaro, A. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8312.
- 90 Savéant, J.-M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, Wiley & Sons, New Jersey **2006**.
- 91 Isse, A.A.; Gennaro, A.; Lin, C.Y.; Hodgson, J.L.; Coote, M.L.; Guliyashvili, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6254.
- 92 De Paoli, P. *Tesi di Laurea Magistrale*, Università degli Studi di Padova **2009**.
- 93 Kubisa, P. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 3.
- 94 Beckwith, A.L.J.; Bowry, V.W.; Ingold K.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4983
- 95 Bowry, V.W.; Ingold K.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4992
- 96 Sobek, J.; Martschke, R.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2849

- 97 Bortolamei, N. *Tesi Dottorato in Scienze Chimiche*, Università degli Studi di Padova **2012**.
- 98 Bell, C.A.; Bernhardt, P.V.; Monteiro, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11944
- 99 Isse, A.A.; Lin, C.Y.; Coote, M.L.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 678
- 100 Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N.V.; Coote, M.L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702
- 101 Posocco, A. *Tesi di Laurea Magistrale*, Università degli Studi di Padova **2011**.

Ringraziamenti

Dopo tutti questi anni, interessanti, duri e pieni di esperienze desidero spendere due parole per ringraziare chi, a vario titolo, ha contribuito a farmi arrivare alla fine di questo importante viaggio.

Ringrazio sinceramente e profondamente il prof. **Isse** per la sua incredibile disponibilità, per la pazienza che ha dimostrato verso le mie “cappellate”, per tutto quello che mi ha insegnato e per aver sempre trovato il tempo per una spiegazione o un’interessante chiacchierata. Ringrazio molto i nostri due dottoranti **Marco** e **Lorenzo**, per tutte le volte che vi ho rotto le scatole chiedendovi mille cose e, insieme a tutti i miei compagni di laboratorio **Daniele, Ludovico, Valentina R., Giulia, Fabio, Taioli**, per la compagnia, le serate dopo giornate interminabili di laboratorio e per la disponibilità di tutti a darsi una mano. Ringrazio la **Vale** per le serate di auto-invito a casa sua e le chiacchierate. Ringrazio il prof. **Durante** per la disponibilità e il prof. **Gennaro** per la possibilità di far parte di questo bel gruppo di ricerca.

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto e sempre lasciato libero di fare ciò che credo giusto. Grazie **papà** per la grande fiducia che mi dai, per i nostri importantissimi weekend di gare, per tutto quello che mi hai insegnato in questi anni e per aver saputo creare insieme alla mamma una famiglia unita e meravigliosa. Grazie **Mamma** per tutte le chiacchierate, i consigli, e l’amore che dimostri per tutta la tua famiglia. Grazie alla mia **Carlottina** che mi chiede sempre come va, che alla fine mi dà sempre una mano quando può, che mi vuole un sacco bene e complimenti per essere riuscita a coronare un grande sogno in così poco tempo. Brava! Ringrazio molto anche i miei parenti per il sostegno che mi hanno sempre dimostrato. Grazie di cuore!

Mille ringraziamenti vanno alla mia famiglia di amici, per tutto il sostegno e l’Amicizia vera che abbiamo costruito in questi anni. È senza dubbio una delle cose di cui vado più fiero. Credo non basterebbero molte pagine per ringraziarvi degnamente tutti, ma voi lo sapete, quindi risparmiiamo sulla carta! Grazie **Giò, Cera, Po’, Pera, Lorenz, Dani, Ale, Chesi, Emma, Denise, Ila, Meri**.

Un grazie particolare, per usare un eufemismo, va a **Davide** e alla **Charly**. Siete stati una luce nei momenti più neri e anche solo stare con voi in una strada vuota con un long diventa speciale. Grazie, davvero...

Grazie **Francesca**, per la serenità e la calma che mi hai dato in questi ultimi tempi difficili, per viziarmi e anche per la tua cara amicizia prima.

Un grazie particolare va ai ragazzi del F.I.G.A.O.! **Giury, Pico e Ted**, grazie per condividere una passione importantissima e perché senza di voi sciare e fare le gare non è così divertente! (e anche alla rincoglionita della **Green** e a **MR**).

Grazie anche alle amiche del collegio a tutti i miei compagni di corso o di viaggio all'università, in particolare **Marilisa, Matteo, Anna, Adri**, Fra **Raumer**.

E per la buona riuscita di questa tesi devo ringraziare anche la **Red Bull, Dropbox** e di nuovo il **Dani** per i grafici di Origin!

Infine desidero dedicare questa tesi e ringraziare profondamente una persona per me importantissima che purtroppo ci ha lasciato. Grazie **Nonno**, dal più profondo del cuore... Mi hai insegnato tanto e sei stato un esempio di amore, passione e dedizione. Ti ricorderò per sempre con la tua tuta da sci addosso e il tuo sorriso. Hai lasciato tanto bene alle persone che hai incontrato, e sono convinto che questo rimarrà nel cuore di tutti quelli che ti hanno conosciuto.

Non arrenderti mai, perché quando pensi che tutto sia finito, è il momento in cui tutto ha inizio.

J. Morrison